

Wachstum, Mikrostruktur und hartmagnetische Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Physiker Ullrich Hannemann

geboren am 14.11.1972 in Merseburg

Eingereicht am: 02.04.2004

Tag der Verteidigung: 21.07.2004

Gutachter: Prof. Dr. L. Schultz
Prof. Dr. M. Loewenhaupt
Prof. Dr. H. Kronmüller

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit der gepulsten Laserdeposition Nd-Fe-B-Schichten abgeschieden. Diese Schichten wurden auf einem geheizten Substrat deponiert und reagierten zu der hartmagnetischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase. Eine weitere Phase in den Schichten ist Neodym aufgrund der überstöchiometrischen Abscheidung von Neodym zur Unterstützung der Phasenbildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und zur Entkoppelung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner. Für die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften der Schichten sind die Grenzflächen zum Substrat und zur Umgebung von entscheidender Bedeutung, da sich die überwiegende Anzahl der Körner im Kontakt mit zumindest einer der beiden Grenzflächen befindet. Aus diesem Grund stand die Untersuchung des Einflusses der Grenzflächen auf das Wachstum, die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften der Nd-Fe-B-Schichten im Mittelpunkt der Arbeit.

Die Nd-Fe-B-Schichten wurden sowohl auf Chrom- als auch auf Tantalbuffern deponiert. Ein Buffer wurde zur Einstellung der Mikrostruktur und zum Schutz der Nd-Fe-B-Schicht vor Diffusion und Reaktionen mit den Elementen des Substrates benutzt. Die Nd-Fe-B-Schichten, die auf dem Chrombuffer abgeschieden wurden, zeigen eine starke Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Depositionstemperatur. Die Charakteristik der Schichten ändert sich mit steigender Depositionstemperatur von magnetisch isotrop zur Vorzugsorientierung der Magnetisierung in Richtung parallel der Substratnormalen. Die Ausbildung der Vorzugsorientierung wird durch einen Selektionsprozess während des Wachstums von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern erklärt, der Körner mit der c-Achse parallel zur Substratnormalen bevorzugt. Allerdings enthalten die Nd-Fe-B-Schichten, die auf dem Chrombuffer abgeschieden wurde, neben $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Fremdphasen und oberhalb von 540 °C Nd_2O_3 . Die Bildung dieser Phasen wird auf das Versagen der passivierenden Eigenschaften des Buffers zurückgeführt, das in der Diffusion von Chrom in die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase seine Ursache hat. Aus diesem Grund wurde das gegen Reaktionen mit $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ inerte Tantal als Buffermaterial benutzt. Auch der Tantalbuffer kann die Nd-Fe-B-Schicht nicht bei allen Depositionstemperaturen vor der Sauerstoffdiffusion aus dem Substrat schützen. Allerdings liegt bei diesem Buffer die kritische Temperatur mit 650 °C deutlich höher.

Die Schichten, die auf dem Tantalbuffer deponiert wurden, zeigen eine starke Abhängigkeit der Mikrostruktur und der magnetischen Eigenschaften von der Depositionstemperatur. Die bei tiefen Depositionstemperaturen abgeschiedenen Schichten wachsen als zusammenhängende Schicht auf und zeigen eine magnetische Vorzugsorientierung mit der magnetisch leichten Richtung parallel zur Substratnormalen. Mit steigender Depositionstemperatur verbessert sich die Ausprägung der magnetischen Vorzugsorientierung bis das Maximum der vollständigen Ausrichtung aller magnetischen Momente parallel zur Substratnormale erreicht ist. Die Topologie dieser Schichten weist einzeln stehende $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner auf, was durch ein nicht benetzendes Verhalten von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auf Tantal erklärt wird.

An Schichten, die bei Depositionstemperaturen um 630 °C auf dem Tantalbuffer abgeschieden wurden, konnte das epitaktische Wachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nachgewiesen werden. Auch die Schichten mit den epitaktisch gewachsenen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern zeigen die Mikrostruktur der isoliert voneinander stehenden Körner. Obwohl die Korngröße dieser Körner etwa 2 µm beträgt,

zeigen diese Schichten neben dem hohen Remanenz- zu Sättigungsmagnetisierungsverhältnis ein Koerzitivfeld von bis zu 2 T. Diese hohen Werte des Koerzitivfeldes werden durch die Vermeidung des Einbaus von Defekten in den Körnern erreicht. Zusammenfassend können diese Schichten als mikrometergroße und parallel zueinander angeordnete Einkristalle beschrieben werden. Aus diesem Grund konnten mit diesen Schichten Einkristallmessungen wie die Temperaturabhängigkeit der Sättigungspolarisation und des Spinreorientierungswinkels reproduziert werden.

Aufgrund des epitaktischen Wachstums von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auf Tantal(110) konnte auch auf amorphen Substraten eine ausgezeichnete Vorzugsorientierung der leichten Achsen parallel zur Substratnormalen erreicht werden. Dabei wird ausgenutzt, dass der Tantalbuffer auch auf einem amorphen Substrat aufgrund der Wachstumauslese texturiert aufwächst und auf den einzelnen Körnern des texturierten Tantalbuffers die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner lokal epitaktisch nukleieren können. Die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner dieser Schichten sind nicht isoliert voneinander, sondern zeigen eine zusammenhängende Topologie. Diese Schichten besitzen ein Koerzitivfeld von etwa 1,3 T. Es wurde damit gezeigt, dass die Abscheidung hochremanenter und hochkoerzitiver Schichten auch auf amorphen Substraten möglich ist.

Da $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ eine leicht oxidierende Phase ist, müssen die Nd-Fe-B-Schichten vor Korrosion geschützt werden. So wurde gezeigt, dass das Koerzitivfeld bei an Luft gelagerten Schichten innerhalb von einer Woche auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gefallen war. Dieser Abfall konnte durch Defekte bzw. weichmagnetische Phasen als Ergebnis der Oxidation an den Oberflächen der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern erklärt werden. Die Verhinderung der Oxidation und damit der Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften konnte sehr effektiv, d.h. ohne eine messbare Veränderung der magnetischen Eigenschaften über einen Zeitraum von 6 Monaten; durch die Abscheidung einer Chromdeckschicht erreicht werden. Zur Verhinderung der Diffusion von Chrom in die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner wurde die Deckschicht erst bei Temperaturen unterhalb von 250 °C deponiert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Magnetische Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	4
2.1.1	Die hochanisotrope Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	4
2.1.2	Anisotropiekonstanten von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	6
2.1.3	Ummagnetisierungsmechanismen	9
2.1.4	Extrinsische Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	11
2.1.5	Hysterese und Ummagnetisierungsvorgänge	13
2.1.6	Das mikromagnetische Modell	15
2.1.7	Phasendiagramm von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	18
2.2	Schichtwachstum	20
2.2.1	Heterogene Keimbildung	21
2.2.2	Struktur- und texturbildende Prozesse	23
3	Experimentelle Grundlagen	26
3.1	Die gepulste Laserdeposition	26
3.2	Stöchiometrieuntersuchungsmethoden	29
3.3	Phasenanalyse	31
3.4	Mikrostrukturuntersuchungsmethoden	32
3.5	Magnetische Charakterisierungsmethoden	33
4	Wachstumsuntersuchungen von Nd-Fe-B-Schichten.....	35
4.1	Schichtwachstum auf dem Chrombuffer.....	35
4.1.1	Phasenbildung und Mikrostruktur von Nd-Fe-B-Schichten auf Chrombuffern....	36
4.1.2	Magnetische Eigenschaften der Schichten auf Chrombuffern	38
4.1.3	Stöchiometrieuntersuchungen	40
4.1.4	Diskussion: Schichten auf Chrombuffern	41
4.2	Schichtwachstum auf dem Tantalbuffer	42
4.2.1	Phasenbildung und Mikrostruktur von Nd-Fe-B-Schichten auf Tantalbuffern	43
4.2.2	Wachstumsmechanismus auf dem Tantalbuffer	48
4.2.3	Diskussion: Schichten auf dem Tantalbuffer	51
4.3	Entmagnetisierungsfaktor von Nd-Fe-B-Schichten	52
4.4	Untersuchungen zur Oxidation der Nd-Fe-B Schichten	53
4.4.1	In-situ Oxidation der Schichten.....	54
4.4.2	Ex-situ Oxidation der Schichten	58
4.4.3	Diskussion: Oxidation der Schichten	59

5	Epitaktische Nd₂Fe₁₄B-Schichten.....	62
5.1	Wachstum des epitaktischen Tantalbuffers	62
5.2	Epitaktisches Wachstum von Nd ₂ Fe ₁₄ B auf Ta(110)	63
5.2.1	Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Nd ₂ Fe ₁₄ B-Schichten	63
5.2.2	Mikrostruktur epitaktischer Nd ₂ Fe ₁₄ B-Schichten	64
5.2.3	Magnetische Eigenschaften epitaktischer Nd ₂ Fe ₁₄ B-Schichten	66
5.3	Intrinsische Eigenschaften epitaktischer Nd ₂ Fe ₁₄ B Schichten	68
5.4	Diskussion: epitaktische Schichten.....	69
6	Nd-Fe-B-Schichten auf amorphen Substraten	71
6.1	Phasenbildung und Mikrostruktur auf amorphen Substraten	71
6.2	Magnetische Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten auf amorphen Substraten	74
6.3	Diskussion: Nd-Fe-B-Schichten auf amorphen Substraten	76
7	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	78
	Literaturverzeichnis.....	83
	Eigene Veröffentlichungen.....	91

1 Einleitung

Permanentmagnete sind seit der Entwicklung des Kompasses nicht mehr aus dem Alltag wegzudenken. Heute werden Permanentmagnete z. B. in Motoren oder Lautsprechern, als Datenspeicher oder Sensoren eingesetzt. Aus den Anwendungen heraus ergibt sich die stetige Anforderung nach neuen Magneten, entweder in der Form von neuen magnetischen Verbindungen oder in der Form von bekannten Materialien mit verbesserten magnetischen Eigenschaften. Die Hauptanwendungsgebiete von Magneten lassen sich in 3 Gebiete einteilen: (1) Magnetflussführung in elektromagnetischen Maschinen aus weichmagnetischen Materialien, (2) magnetische Datenspeicher aus semihartmagnetischen Materialien und (3) statische permanentmagnetische Anwendungen aus hartmagnetischen Materialien [Coey 1999]. Die Unterscheidung der magnetischen Materialien in weichmagnetisch, semihartmagnetisch und hartmagnetisch erfolgt über eine intrinsische Eigenschaft der Verbindung: die magnetische Anisotropie. Entsprechend der Vielfältigkeit der Anwendungen ist eine Vielzahl von Verbindungen bekannt mit Anisotropieenergiedichten von 10 J/m^3 bis 10 MJ/m^3 . Beispiele für Verbindungen mit sehr hoher Anisotropieenergiedichte sind die intermetallischen Verbindungen SmCo_5 [Strnat 1967] und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [Croat 1984]. Neben der Anisotropie ist eine weitere intrinsische Eigenschaft für viele Anwendungen von Bedeutung: die Sättigungsmagnetisierung. Je höher die Sättigungsmagnetisierung einer Verbindung ist, um so mehr Energie kann in einem Volumenelement dieser Verbindung gespeichert werden.

Eine weitere Triebkraft ist die Erforschung und Erklärung der mit dem Magnetismus verbundenen Phänomene. Hier sind große Fortschritte erreicht worden. So konnten auch in komplexen Verbindungen wie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die Ursachen für beobachtete magnetische Ordnungen und temperatur- oder magnetfeldabhängige Änderungen dieser Ordnungen erklärt werden. Ein weiterer Fortschritt auf theoretischem Gebiet ist das Verständnis für die Ursachen des Koerzitivfeldes. Das Koerzitivfeld wird sowohl durch die intrinsischen magnetischen Eigenschaften als auch durch die Mikrostruktur der Probe bestimmt. Aufgrund dieses Verständnisses sind heute Magnete mit Koerzitivfeldern von 10^{-7} T bis über 5 T verfügbar.

In dieser Arbeit wurden Schichten mit $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ als magnetische Phase untersucht. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ gehört aufgrund der hohen Anisotropieenergiedichte zu den hartmagnetischen Materialien. Unter diesen Materialien nimmt diese Phase eine herausragende Stellung ein, da $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei Raumtemperatur mit $1,61 \text{ T}$ die höchste Sättigungspolarisation aufweist. Die Verbindung von hoher Anisotropieenergiedichte mit der hohen Sättigungspolarisation führt zu dem weitverbreiteten Interesse an dieser Phase für technische Anwendungen. Ein weiterer Grund für das Interesse an dieser Phase liegt in den komplexen Wechselwirkungen zwischen Fe und Nd, die zu einer Änderung der Magnetisierungsrichtung bei tiefen Temperaturen führen. Aus diesem Grund wurden viele Berechnungen über $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ durchgeführt, so dass $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ heute zu den am besten erforschten ternären magnetischen Verbindungen überhaupt gehört [Franse 1996]. Die für die magnetischen Eigenschaften des Magneten mitentscheidende Mikrostruktur wird durch die Präparation eingestellt. Häufig angewandte Präparationsmethoden für massive magnetische Materialien, die auf $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ basieren, sind Sintern [Sagawa 1984], Rascherstarren [Croat 1985], mechanisches Legieren [Schultz 1987] und wasserstoffgestützte Verfahren [Gutfleisch 1996].

Im Zuge der Miniaturisierung elektromagnetischer Systeme wächst der Bedarf an Magneten mit immer kleineren Abmessungen. Anstatt massive Proben immer weiter zu zerteilen, bietet sich der Einsatz von Schichten an. In diesem Fall können die Dicke durch die Länge des Depositionsprozesses und die lateralen Abmessungen nach der Schichtabscheidung durch Standardlithographietechniken definiert werden. Im Vergleich zu der Herstellung massiver Proben besteht bei der Schichtabscheidung ein wesentlicher Unterschied. Bei der Präparation von Schichten steht mit dem Substrat ein weiterer Parameter des Herstellungsprozesses zur Verfügung. Über das Substrat kann eine gewünschte Mikrostruktur der Schicht erzeugt oder zumindest deren Einstellung unterstützt werden. Schon kurz nach der Entdeckung der magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wurden von F.J. Cadieu und Mitarbeitern [Cadieu 1986] Nd-Fe-B-Schichten abgeschieden. Seitdem wurden verschiedene Schichtpräparationsmethoden wie thermisches Verdampfen [Gasgnier 1986], Sputtern [Zasadzinski 1987, Parhofer 1996], Molekularstrahlepitaxie [Keavney 1996] und gepulste Laserdeposition [Geurtsen 1996] erfolgreich angewandt, um Nd-Fe-B-Schichten zu deponieren. Einen Überblick über die Arbeiten bis 1999 gibt A. Kruusing [Kruusing 1999]. Schon in den frühen Arbeiten wurde beobachtet, dass die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten, wenn sie unter geeigneten Depositionsbedingungen abgeschieden werden, eine magnetische Anisotropie mit der magnetisch leichten Achse parallel zur Substratnormalen aufweisen. Unter der magnetischen Anisotropie einer Schicht wird verstanden, dass die Hysteresen in verschiedenen Richtungen zur Substratnormalen eine unterschiedliche Charakteristik zeigen, die zu unterschiedlichen magnetischen Kenngrößen wie Remanenz und Koerzitivfeld führen. Die Ursache dafür ist, dass die Körner nicht isotrop orientiert, sondern mit einer Vorzugsorientierung aufwachsen. Da in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die magnetisch leichte Richtung die tetragonale c-Achse ist, führt eine kristallographische Vorzugsorientierung der c-Achse zu einer magnetischen Anisotropie der Schicht. Der Vorteil von Schichten mit einer magnetischen Anisotropie besteht darin, dass in einer für die Anwendung relevanten Richtung sehr hohe Werte der remanenten Polarisierung erhalten werden, die im Idealfall gleich der Sättigungspolarisation ist. Die Besonderheit der magnetischen Anisotropie einer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schicht besteht darin, dass mit der Ausrichtung der magnetisch leichten Achse parallel zur Substratnormalen der Fall realisiert wird, bei dem die Streufeldenergie maximal ist.

In den letzten Jahren wurden Fortschritte in der Deposition von hochgradig anisotropen Schichten mit der leichten Richtung parallel zur Substratnormalen erzielt. Dabei können anhand der Temperaturbehandlung drei Prozesswege unterschieden werden: (1) Deposition bei Raumtemperatur und anschließendes Auslagern der Schicht, (2) Deposition bei mittleren Temperaturen (zwischen 350 °C und 400 °C) und anschließendes Auslagern der Schicht sowie (3) Deposition bei hohen Temperaturen ohne anschließendes Auslagern der Schicht. Schichten, die nach dem Prozessweg (1) präpariert wurden, sind magnetisch isotrop und weisen ein Koerzitivfeld von 2 T bei einem Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis von 0,8 [Yu 1998] auf. Von Schichten, die nach dem Prozessweg (2) präpariert wurden, wurde ein Koerzitivfeld von 1,7 T und ein Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis von nahezu 1 berichtet [Serrona 2003]. Von Schichten, die nach dem unter (3) skizzierten Prozessweg abgeschieden wurden, wurden keine vergleichbaren Ergebnisse berichtet. Eine Aufgabenstellung dieser Arbeit ist die Untersuchung, unter welchen Depositionsbedingungen dies möglich ist und welche Mikrostruktur diese Schichten aufweisen.

Eine Möglichkeit, den Einfluss der Mikrostruktur auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, bietet die Analyse des Koerzitivitätsmechanismus. Diese Analyse ist sowohl an massiven Nd-Fe-B Proben [Rieger 1995] als auch an Nd-Fe-B-Schichten [Lemke 1995, Tsai 1998, Melsheimer 2001] durchgeführt worden. Während an massiven gesinterten Proben der nukleationsdominierte Koerzitivitätsmechanismus beobachtet wurde, wurden von Schichten sowohl der nukleationsdominierte als auch der pinningdominierte Koerzitivitätsmechanismus berichtet. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied ist ein verändertes Verhalten der Schichten wegen der Grenzflächen. Allerdings sind Vergleiche nur schwer zu ziehen, da die untersuchten Schichten häufig nicht die Koerzitivfelder der massiven Proben erreichen. Damit ist die Frage, ob sich der Koerzitivitätsmechanismus der Schichten grundsätzlich von dem der massiven Proben unterscheidet, noch offen. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zum Koerzitivitätsmechanismus an Schichten durchgeführt, die vergleichbare Koerzitivfelder wie die massiven Proben besitzen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Zusammenhang mit der beobachteten Mikrostruktur diskutiert.

Während sich die überwiegende Anzahl der Veröffentlichungen auf gesputterte Schichten beziehen, gibt es nur wenige Veröffentlichungen zu Schichten, die mit gepulster Laserdeposition abgeschieden wurden [Yang 1998, Nakano 2001, Huang 2002]. Dabei wurde beobachtet, dass diese Schichten deutlich schlechtere magnetische Eigenschaften aufweisen als die gesputterten Schichten. Dennoch wurde in dieser Arbeit die gepulste Laserdeposition als Dünnschichtpräparationsmethode gewählt. Eine Fragestellung der Arbeit ist, ob diese Methode generell für die Abscheidung von Nd-Fe-B-Schichten mit magnetischen Eigenschaften, die denen der gesputterten Schichten vergleichbar sind, geeignet ist und welche Einflüsse verschiedene Depositionsparameter auf die Schichten besitzen.

In dieser Arbeit werden das Wachstum, die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten untersucht, die auf unterschiedlichen Buffern und bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen abgeschieden wurden (Kapitel 4). Ebenfalls in diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Oxidation der Nd-Fe-B-Schichten beschrieben. An ausgewählten Schichten wurden Messungen der intrinsischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und des Koerzitivitätsmechanismus durchgeführt (Kapitel 5). Zur Schichtabscheidung werden hier die oxidischen einkristallinen Substrate MgO und Al_2O_3 benutzt. Da diese Substrate für die Anwendung von Nd-Fe-B-Schichten in miniaturisierten Systemen ungeeignet sind, wurden das Wachstum und die magnetischen Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten mit unterschiedlicher Neodymkonzentration auch auf amorphen SiN Substraten untersucht (Kapitel 6). Diesen Kapiteln vorangestellt ist ein Überblick über die theoretischen und experimentellen Grundlagen. Abgeschlossen wird die Arbeit durch eine zusammenfassende Diskussion.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dargestellt, auf die in der Arbeit zurückgegriffen wird. Dieses Kapitel ist in die Unterkapitel Magnetismus der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase sowie Dünnschichtwachstum aufgeteilt.

2.1 Magnetische Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Im folgenden werden zuerst die intrinsischen magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ basierend auf den phänomenologischen Anisotropiekonstanten beschrieben. Danach wird der Einfluss der realen Mikrostruktur einer Probe auf magnetische Messgrößen, insbesondere das Koerzitivfeld, diskutiert. Eine Einführung in die Physik des Magnetismus findet man z. B. bei [du Trémolet de Lacheisserie 2002]. Einen Überblick über die permanentmagnetischen Seltenerd-Eisen Verbindungen geben [Long 1991, Coey 1996 und Burzo 1998].

2.1.1 Die hochanisotrope Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Die Einheitszelle von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Abb. 2.1) besitzt die tetragonale Symmetrie $P4_2/mnm$ [Givord 1984a, Herbst 1984] mit den Gitterkonstanten $a = 8,80 \text{ \AA}$ und $c = 12,19 \text{ \AA}$. Bei tiefen Temperaturen wird eine monokline Verzerrung der Gitterzelle beobachtet [Wolfers 1996, Obbade 1996]. Die Einheitszelle umfasst vier Formeleinheiten und somit 68 Atome. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ weist sechs

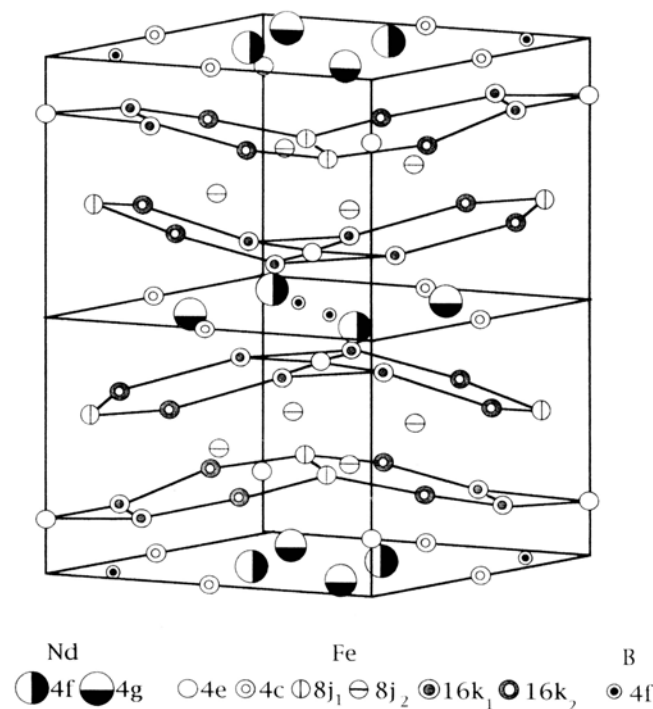


Abbildung 2.1. Tetragonale Einheitszelle von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit den kristallographisch verschiedenen Gitterplätzen von Nd, Fe und B [Coey 1996]

kristallographisch verschiedene Gitterplätze für die Eisenatome und zwei kristallographisch verschiedene Gitterplätze für die Neodymatome auf.

Für die magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sind neben den magnetischen Momenten von Fe und Nd die Kopplungen zwischen den Momenten verantwortlich. Auf die Betrachtung weiterer Effekte wie die Polarisation am Ort der Boratome wird hier nicht eingegangen. Der Magnetismus des Eisens ist auf den Spin der 3d Elektronen zurückzuführen. Das magnetische Moment, gemessen in Einheiten des Bohrschen Magnetons μ_B , ist dem Spin proportional. Wie Bandstrukturechnungen für $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, einer isostrukturellen Verbindung des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit dem nichtmagnetischen Yttrium an Stelle des Neodyms, gezeigt haben, bilden die 3d-Elektronen ein fast vollständig gefülltes Majoritätsband [Sellmyer 1988]. Messungen an $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zeigten [Bolzoni 1987], dass das 3d-Band eine uniaxiale Anisotropie mit der leichten Richtung parallel zur kristallographischen c-Achse und einer Anisotropiekonstante von $0,8 \text{ MJ/m}^3$ besitzt. Durch das magnetische Selten-Erd-Element an der Stelle des nichtmagnetischen Yttriums wirkt auf das 3d-Band ein weiteres Molekularfeld, das auf den Spin der 4f-Elektronen zurückzuführen ist. Der Einfluss dieses Molekularfeldes auf die magnetischen Eigenschaften des 3d-Bandes ist gering. Die Größe des magnetischen Momentes eines Eisenatoms in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ variiert in Abhängigkeit von seiner lokalen atomaren Umgebung zwischen $2,1 \mu_B/\text{Atom}$ und $2,9 \mu_B/\text{Atom}$ [Nordström 1991]. Der Fe-Anteil an der Anisotropiekonstante der $(\text{SE})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Verbindung liegt bei Raumtemperatur um $1,1 \text{ MJ/m}^3$ [Franse 1996].

Im Neodymatom ist die 4f-Schale mit 3 Elektronen besetzt, deren Energieniveaus mehrere Elektronenvolt unter denen der $6s^2$ - bzw. $5d^1$ -Elektronen liegen, so dass sie nicht an der Bindung beteiligt sind. Die 4f-Elektronen unterliegen einer starken Spin-Bahn-Kopplung. Die Besetzung der 4f-Elektronenniveaus erfolgt nach den Hund'schen Regeln und dementsprechend ergibt sich für das Neodymion Nd^{3+} ein magnetisches Moment von $3,27 \mu_B$. In Nd-Fe-Verbindungen erfolgt über eine Hybridisierung des $5d^1$ -Niveaus des Neodyms eine antiparallele Ausrichtung der Spins der 3d-Elektronen des Eisenmajoritätsbandes und der 5d-Elektronen des Neodyms [Campbell 1972]. Innerhalb des Neodyms sind die Spins der 4f-Elektronen parallel mit dem Spin des 5d-Elektrons gekoppelt. Die Kopplungskette 3d-5d (interatomar, antiparallel) und 5d-4f (intraatomar, parallel) resultiert in einer starken antiparallelen Austauschkopplung zwischen den 3d-Elektronenspins des Eisenmajoritätsbandes und den 4f-Elektronenspins des Neodyms. Da das magnetische Moment des Neodymions antiparallel zum Gesamtspin des Neodymions ausgerichtet ist, folgt eine parallele Kopplung der magnetischen Momente von Eisen und Neodym. Diese Kopplung ordnet die magnetischen Momente der Neodymatome bis zu hohen Temperaturen weit oberhalb der Néeltemperatur von reinem Neodym. Für die magnetischen Eigenschaften von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ist neben der uniaxialen Anisotropie des Eisen-3d-Bandes vor allem die magnetische Anisotropie ausgehend von den Neodymatomen entscheidend. Diese wird bestimmt durch die Wechselwirkung zwischen dem kristallelektrischen Feld (gegeben durch die lokale Umgebung um das Neodymatom) und der Ladungsverteilung der 4f-Elektronen (siehe [Coehoorn 1991]). Diese Wechselwirkung führt zu einer Ausrichtung des magnetischen Momentes des Nd parallel zur c-Achse von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (für hohe Temperaturen). Bei tiefen Temperaturen gibt es Abweichungen von der parallelen Ausrichtung aller magnetischen Momente [Cadogan 1988], die zur Verkipfung der magnetisch leichten Richtung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ von der c-Achse weg führen.

2.1.2 Anisotropiekonstanten von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Die Kopplungsmechanismen zwischen den verschiedenen magnetischen Momenten in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sind, wenn auch gut verstanden [Franse 1996], komplex. Für die Analyse von Magnetisierungskurven wird deswegen ein phänomenologisches Modell benutzt, das auf der Symmetrie der Einheitszelle aufbaut. Die magnetische Anisotropieenergie E_K wird nach den Richtungskosini des Magnetisierungsvektors relativ zu einem kartesischen Koordinatensystem entwickelt. Nach Umrechnung in ein Polarkoordinatensystem mit dem Zenitwinkel θ (Winkel zwischen der c-Achse und dem Magnetisierungsvektor) und dem Azimutwinkel φ (Winkel zwischen der Projektion des Magnetisierungsvektors auf die Basisebene und der a-Achse) erhält man unter Berücksichtigung der tetragonalen Symmetrie von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (nach [Mason 1954]):

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + (K_2 + K'_2 \cos 4\varphi) \sin^4 \theta + (K_3 + K'_3 \cos 4\varphi) \sin^6 \theta + O(\theta^8) \quad (2.1)$$

Die Entwicklungskoeffizienten K_i und K'_i werden als Anisotropiekonstanten bezeichnet. Sie können über die Anisotropiekoeffizienten mit den fundamentalen kristallelektrischen Feldparametern verknüpft werden [Franse 1996]. Die Anisotropiekonstanten sind temperaturabhängig und werden aus Magnetisierungsmessungen bestimmt [Sinnema 1984, Givord 1984b, Hock 1988]. Implizit vorausgesetzt ist in Gleichung (2.1), dass der Betrag des Magnetisierungsvektors nicht von θ , φ oder dem angelegten Magnetfeld abhängt. Ebenso wird vorausgesetzt, dass das angelegte Magnetfeld die Kopplung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten nicht beeinflusst. Dies ist in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nicht streng erfüllt und resultiert in einer Abhängigkeit der gemessenen Anisotropiekonstanten vom maximal angelegten Magnetfeld der Messung [Cadogan 1988]. Die Funktionen mit dem Azimutwinkel φ beschreiben die Anisotropie in der a-b-Ebene. Da diese Anisotropie klein ist [Verhoef 1988], kann sie im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt werden. Ebenso werden alle Terme größerer Ordnung als $\sin^6 \theta$ vernachlässigt. Mit diesen Vereinfachungen folgt:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta \quad (2.2)$$

In dieser Arbeit wurde für die Auswertung der Magnetisierungsmessungen auf die von S. Hock [Hock 1988] bestimmten Anisotropiekonstanten zurückgegriffen (Abb. 2.2). Auffällig ist der Wechsel des Vorzeichens von K_1 bei der Spinreorientierungstemperatur $T_{SR} = 135$ K. Unterhalb von T_{SR} ist die leichte Magnetisierungsrichtung nicht länger parallel zur c-Achse der Einheitszelle, sondern liegt auf einem Kegel. Der Öffnungswinkel des Kegels nimmt dabei mit abnehmender Temperatur bis etwa 30° bei 4,2 K zu [Yamada 1986]. Der Kegel ist nicht exakt rotations-symmetrisch um die c-Achse, sondern weist in der Projektion auf die a-b-Ebene parallel zur [110]-Richtung eine leichte Richtung auf [Verhoef 1988], was unter Berücksichtigung der hier vernachlässigten Anisotropiekonstanten K'_i darstellbar ist [Cadogan 1988].

In einem phänomenologischen Modell, das auf Gleichung (2.2) basiert, kann ein fiktives Feld, das Anisotropiefeld H_A , als Ursache der magnetischen Anisotropie betrachtet werden. Diese Betrachtungsweise ist nicht exakt gültig, da die Winkelabhängigkeit nicht korrekt wiedergegeben wird ($\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$ für die Kristallanisotropieenergie und $-\cos \theta$ für die Energie eines magne-

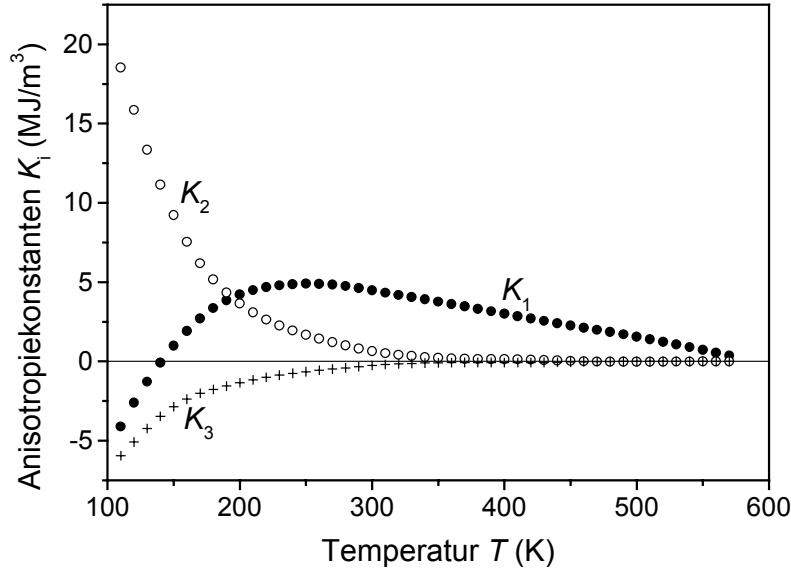


Abbildung 2.2. Temperaturabhängige Anisotropiekonstanten K_i von Nd₂Fe₁₄B [Hock 1988]

tischen Momentes im homogenen Magnetfeld). Das Anisotropiefeld wird als das Feld definiert, das die Energieänderung bei kleinen Abweichungen von der leichten Achse reproduziert:

$$\frac{dE_K}{d\theta} = \frac{d(-J_S H_A \cos \theta)}{d\theta} \quad (2.3)$$

mit der Sättigungspolarisation J_S . Aus Gleichung (2.3) folgt im Limes kleiner Winkel

$$H_A = \frac{2K_1}{J_S} \quad (2.4)$$

Nach diesem Modell verursacht das fiktive Feld H_A die Anisotropie des magnetischen Momentes der tetragonalen Phase. Um das magnetische Moment umzukehren, muss ein äußeres Feld angelegt werden, das größer ist als H_A . Danach ist das Koerzitivfeld gleich dem Anisotropiefeld. Diese Interpretation ist nicht haltbar, wenn die Anisotropiekonstante K_1 gleich 0 oder negativ wird. Eine detaillierte Analyse [Kronmüller 1985, Herzer 1986] zeigt, dass der Einfluss der Anisotropiekonstante K_2 nicht vernachlässigt werden kann, sobald $4K_2 > K_1$ gilt (für Nd₂Fe₁₄B ist das für alle Temperaturen unterhalb von 280 K der Fall). In diesem Fall muss das Anisotropiefeld H_A durch das Nukleationsfeld H_N ersetzt werden:

$$H_N = \frac{8K_2}{3\sqrt{3}J_S} \left(1 + \frac{K_1}{2K_2} \right)^{3/2} \quad (2.5)$$

Die Richtungen senkrecht zur magnetisch leichten Richtung werden als magnetisch schwere Richtungen bezeichnet. Um das magnetische Moment in die schwere Richtung (bei Nd₂Fe₁₄B heißt das in die a-b-Ebene) zu drehen, muss das sogenannte Sättigungsfeld H_S in der a-b-Ebene angelegt werden. Es gilt [Hock 1988]:

$$H_S = \frac{2K_1 + 4K_2 + 6K_3}{J_S} \quad (2.6)$$

Mit den in dieser Arbeit verwendeten Anisotropiekonstanten ergibt sich bei 300 K ein Anisotropiefeld von $\mu_0 H_A = 6,8$ T und ein Sättigungsfeld von $\mu_0 H_S = 7,8$ T. Diese Zahlen weichen leicht von den Werten anderer Gruppen ab [Abache 1986, Grössinger 1986]. Bei einer Magnetisierungsmessung an Einkristallen (Abb. 2.3) in leichter Richtung wird die Sättigungsmagnetisierung schnell erreicht und bleibt danach nahezu konstant (die feldabhängige Änderung der Sättigungsmagnetisierung bei hohen Magnetfeldern ist sehr klein). Wird der Einkristall in schwerer Richtung magnetisiert, so ergibt sich eine gekrümmte Kurve mit der Anfangssteigung J_S/H_A , d.h. der extrapolierte Schnittpunkt der Messungen in der schweren und der leichten Richtung liegt bei dem Anisotropiefeld. Durch den Einfluss der höheren Anisotropiekonstanten krümmt sich die Kurve und der tatsächliche Schnittpunkt wird erst bei dem Sättigungsfeld erreicht.

In der bisherigen Diskussion wurde die Geometrie der Probe nicht berücksichtigt. Durch die endlichen Abmessungen einer magnetisierten Probe bedingt bilden sich magnetische Pole an der Oberfläche, die ein Magnetfeld erzeugen, das der Magnetisierung der Probe entgegengesetzt gerichtet ist (das Entmagnetisierungsfeld $H_E = -N_E \cdot J$). Der Entmagnetisierungsfaktor N_E ist stark von der Probengeometrie abhängig. N_E lässt sich nur für rotationselliptische Proben mit einer homogenen Magnetisierung berechnen [Osborn 1945]. Ist die Probe kein Rotationsellipsoid, so wird N_E abhängig vom Ort und von der Suszeptibilität der Probe. Ist die Probe nicht homogen (z. B. in Folge von Konzentrationsschwankungen), so addiert sich zu N_E ein weiterer, rechnerisch kaum erfassbarer Entmagnetisierungsfaktor [Kneller 1962]. Der Spezialfall einer homogen magnetisierten Schicht wird als Grenzfall eines flachen Ellipsoids betrachtet. In diesem Fall ist der Entmagnetisierungsfaktor 0 für eine Messung in der Schichtebene und 1 für die Richtung parallel zur Substratnormalen. Die magnetischen Oberflächenladungen, die das Entmagnetisierungs-

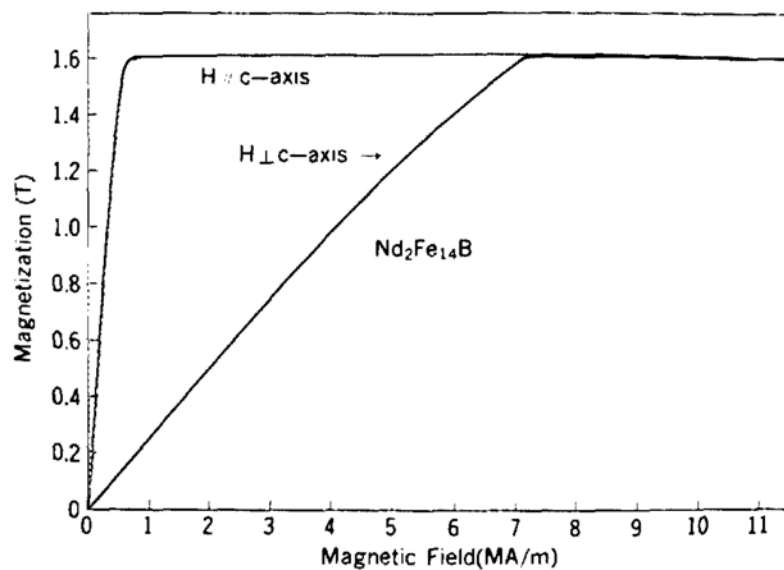


Abbildung 2.3. Magnetisierungsmessungen an einem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Einkristall in leichter und schwerer Richtung bei 300 K [Sagawa 1985]. Zur Veranschaulichung wurde das Anisotropiefeld H_A und das Sättigungsfeld H_S eingetragen.

sierungsfeld bewirken, erzeugen außerhalb der Probe ein Streufeld. Für die Berechnung der Streufeldenergie gelten daher die gleichen Einschränkungen wie für die Berechnung des Entmagnetisierungsfeldes. Für ein Rotationsellipsoid folgt unter der Annahme, dass die Rotation der magnetischen Momente nur in einer Ebene erfolgt, die Streufeldenergie E_{St} :

$$E_{St} = \frac{1}{2\mu_0} J_s^2 (N_{\perp} \sin^2 \theta + N_{\parallel} \cos^2 \theta) = K_d \sin^2 \theta + \frac{1}{2\mu_0} J_s^2 N_{\parallel} \quad (2.7)$$

mit $K_d = \frac{1}{2\mu_0} J_s^2 (N_{\perp} - N_{\parallel})$

N_{\parallel} und N_{\perp} sind die Entmagnetisierungsfaktoren entlang der beiden Hauptachsen des Rotationsellipsoides. Mit der Einführung der Formanisotropiekonstanten K_d erhält die Streufeldenergie die gleiche funktionelle Abhängigkeit von θ wie der winkelabhängige Teil der ersten Kristallanisotropiekonstante K_1 . Berücksichtigt man die Streufeldenergie bei der Berechnung des Anisotropiefeldes, muss Gleichung (2.4) ersetzt werden durch:

$$H_A = \frac{2K_1}{J_s} - \frac{1}{\mu_0} (N_{\parallel} - N_{\perp}) J_s \quad (2.8)$$

2.1.3 Ummagnetisierungsmechanismen

Die Gleichung (2.8) gilt nur für den Ummagnetisierungsvorgang, bei dem alle Spins während des gesamten Vorgangs parallel ausgerichtet bleiben [Frei 1957]. Dies ist der Fall der homogenen Rotation (Abb. 2.4 (a)). Es sind andere Ummagnetisierungsmechanismen eines Zylinders mit dem Radius R wie "Curling" (Abb. 2.4 (b)) oder "Buckling" vorstellbar (Abb. 2.4 (c)). Im

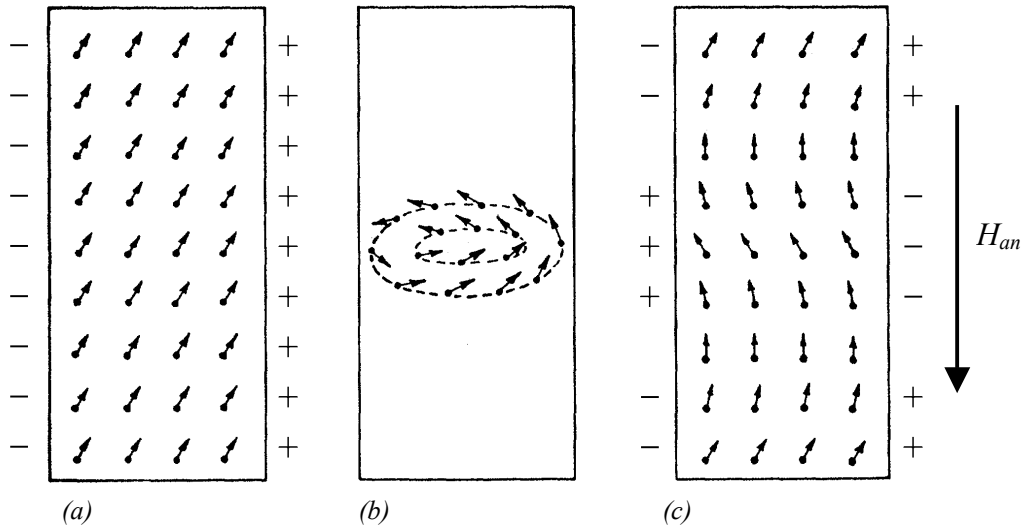


Abbildung 2.4. Die Ummagnetisierungsvorgänge homogene Rotation (a), Curling (b) und Buckling (c) für den Fall eines unendlich langen Zylinders. Angedeutet sind neben den Magnetisierungsvektoren die Oberflächenpole, die zu den Streufeldern führen. Skizze nach [Frei 1957]

folgenden werden die Energiebeiträge betrachtet, die mit den einzelnen Ummagnetisierungsmechanismen verbunden sind. Im Fall der homogenen Rotation ist kein Energieaufwand an Austauschenergie notwendig, da alle Spins parallel bleiben. Allerdings werden auf den Seitenflächen der Probe Oberflächenladungen erzeugt, die zu einem Streufeld führen. Diese Oberflächenladungen werden im Fall des Curlings vermieden. Bei diesem Ummagnetisierungsvorgang steht die Magnetisierung in jedem Moment senkrecht zum Radiusvektor des Kreiszylinders. Allerdings erfordert dieser Vorgang aufgrund der inhomogenen Verteilung der Magnetisierung einen Aufwand an Austauschenergie. Mit der Austauschkonstante A ist das Nukleationsfeld des Curlingmodes [Frei 1957]:

$$H_N^{Curling} = \frac{2K_1}{J_s} - \frac{1}{\mu_0} N_{\parallel} J_s + 2\pi k \frac{A}{R^2 J_s} \quad (2.9)$$

Die Konstante k ist ein Geometriefaktor. Für einen unendlich langen Zylinder gilt $k = 1,08$ und für eine Kugel $k = 1,39$. Der wesentliche Unterschied zur homogenen Rotation ist, dass das Nukleationsfeld von der Größe des Teilchens abhängig ist. Da mit kleineren Teilchenradien der Winkel zwischen benachbarten Spins zunimmt und somit die Austauschwechselwirkung einen größeren Energiebeitrag ergibt, nimmt das Keimbildungsfeld mit $1/R^2$ zu. Für kleine Teilchen wird das Nukleationsfeld des Curlings größer sein als das der homogenen Rotation, welches unabhängig von der Teilchengröße ist. Die Ummagnetisierung erfolgt, sobald das für das jeweilige Teilchen kleinere Nukleationsfeld der verschiedenen Ummagnetisierungsmechanismen erreicht wird. Der kritische Radius kann durch Gleichsetzen der Gleichungen (2.8) und (2.9) berechnet werden:

$$D_{krit} = \sqrt{8\pi k \frac{A}{N_{\perp} J_s^2}} \quad (2.10)$$

Mit den Materialkonstanten von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und der Annahme eines kugelförmigen Teilchens ergibt sich ein kritischer Durchmesser von etwa 20 nm. Allerdings kann dieser Wert für andere Probengeometrien mit kleinen N_{\perp} sehr groß werden. Daher kann in realen Proben der Übergangsbereich zwischen homogener Rotation und Curling bei sehr viel größeren Korndurchmessern liegen.

Während im Fall der homogenen Rotation die Austauschenergie und im Fall des Curlings die Streufeldenergie verschwinden, stellt das Buckling einen Ummagnetisierungsvorgang dar, bei dem beide Energiebeiträge nicht verschwindend sind. Dennoch kann im Übergangsbereich um den kritischen Durchmesser D_{krit} das Buckling ein kleineres Nukleationsfeld als das der homogenen Rotation oder des Curlings besitzen [Aharoni 1958].

Bei der mikromagnetischen Berechnung des Nukleationsfeldes von rechtwinkligen Quadern wurde ein weiterer korngrößenabhängiger Ummagnetisierungsmechanismus gefunden [Schmidts 1990]. So wird an den Ecken des Quaders eine inhomogene Rotation der modellierten Momente vorhergesagt, die das Streufeld des gesamten Quaders reduziert. Die Größe dieses Bereiches und die maximale Auslenkung eines modellierten Momentes hängen vom angelegten Feld und der

Größe des Quaders ab. Bei Erreichen einer kritischen Auslenkung ändert sich die Magnetisierungsrichtung des gesamten Quaders irreversibel. Aus diesem Modell folgt eine Abnahme des Nukleationsfeldes mit wachsender Korngröße.

2.1.4 Extrinsische Eigenschaften von Nd₂Fe₁₄B

In der Kontinuumsnäherung (die atomare Struktur wird nicht berücksichtigt und die Polarisation als stetige Größe betrachtet) setzt sich die Gesamtenergie eines Magneten im äußeren Magnetfeld H_{an} aus mehreren Energiebeiträgen zusammen:

- Die Austauschenergiedichte E_A , die die quantenmechanische Wechselwirkung benachbarter Spins über die Austauschkonstante A beschreibt. Aufgrund dieser Wechselwirkung ist in Ferromagneten eine parallele Ausrichtung benachbarter Spins energetisch günstig. Mit dem Richtungsvektor $\vec{\alpha}$ der Magnetisierung gilt: $E_A = A \cdot (\nabla \vec{\alpha})^2$
- Die Kristallanisotropieenergiedichte $E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta$
- Die Streufeldenergiedichte, die bei paralleler Ausrichtung der Polarisation zum lokalen Streufeld H_{St} minimiert wird: $E_{St} = -\frac{1}{2} \vec{H}_{St} \cdot \vec{J}_S$
- Die magnetostatische Energiedichte, die durch parallele Ausrichtung der Polarisation mit dem angelegten Feld H_{an} minimiert wird: $E_m = -\vec{J}_S \cdot \vec{H}_{an}$

Weitere Energieterme aufgrund anderer Wechselwirkungen wie etwa der Magnetostraktion oder der Austauschkopplung zwischen benachbarten magnetischen Körnern werden hier nicht berücksichtigt. Der Gleichgewichtszustand ist gegeben durch die gleichzeitige Minimierung aller Energiebeiträge:

$$\delta G = \delta \int_V (E_A + E_K + E_{St} + E_m) dV = 0 \quad (2.11)$$

Gleichung (2.11) führt auf eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung mit ortsabhängigen Parametern $A(x)$ und $K_i(x)$, die im allgemeinen nicht geschlossen lösbar ist. Durch Linearisierung der Winkelfunktionen (Näherungen für kleine Winkel: $\sin \theta \approx \theta$ sowie $\cos \theta \approx 1$) ist eine analytische Lösung möglich. So kann u. A. die Gleichung (2.8) abgeleitet werden [Kronmüller 1991]. Die Lösung von Gleichung (2.11) erklärt die Ausbildung von Domänen, mit denen die Streufeldenergie der Probe erniedrigt wird. Domänen sind Bereiche homogener Polarisation, die durch eine Domänenwand von Bereichen homogener Polarisation in einer anderen Richtung getrennt sind. In einer Domänenwand konkurrieren die Beiträge der Austauschenergie (Energieminimum bei paralleler Ausrichtung benachbarter Spins) und der Kristallanisotropieenergie (Energieminimum bei Ausrichtung der Spins in leichter Richtung). Dies spiegelt sich in den charakteristischen Größen der Domänenwand, der Domänenwandenergie γ_B und der Domänenwandbreite δ_B , wieder, die beide von der Austauschkonstante A und den Anisotropiekonstanten abhängen. Die Minimierung von Domänenwandenergie und Streufeldenergie führt zu einem kritischen Teilchendurchmesser, unterhalb dessen die Erzeugung einer Domänenwand mehr E-

nergie kostet als durch Einsparung an Streufeldenergie gewonnen wird. Dieser sogenannte Eindomänenteilchendurchmesser ist für eine Kugel gegeben durch [Kittel 1949]:

$$d_k = \frac{18\mu_0\gamma_B}{J_s^2} \quad (2.12)$$

Für $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ergibt sich bei Raumtemperatur eine Domänenwandbreite von 4,2 nm und ein Eindomänenteilchendurchmesser von etwa 200 nm. Körner mit Abmessungen oberhalb des Eindomänenteilchendurchmessers können mehrere magnetische Domänen aufweisen.

Die obigen qualitativen und quantitativen Abhängigkeiten gelten für den Fall, dass sich der Magnetisierungsvektor senkrecht zur Wandebene dreht (Abb. 2.5 (a)). Dieser Domänenwandtyp, bei dem die Ausdehnung der Wandebene groß gegenüber der Wanddicke ist, wird als Blochwand bezeichnet und häufig an massiven Proben und dicken Schichten beobachtet. Ist die Ausdehnung der Wandebene vergleichbar mit der Wanddicke, wie z. B. in dünnen Schichten, kann noch ein weiterer Wandtyp, die Néelwand, beobachtet werden. Die Néelwand, bei der sich der Magnetisierungsvektor in der Wandebene dreht (Abb. 2.5 (b)), kann gegenüber der Blochwand in dünnen Schichten ein verringertes Streufeld aufweisen. Welcher Wandtyp in einer Probe realisiert wird, ist abhängig von der Dicke der Domäne. Der Übergang zwischen Bloch- und Néelwand kann nicht scharf durch eine Domänendicke definiert werden. Vielmehr liegen im Übergangsbereich eine Reihe komplexer Strukturen vor, die durch eine Mischung von Bloch- und Néelwänden dargestellt werden können [du Trémolet de Lacheisserie 2002]. Die Abschätzung einer kritischen Dicke, unterhalb der die Néelwand stabil sein sollte [Kneller 1962], ergibt mit den Materialkonstanten von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ eine Dicke von etwa 20 nm.

An Schichten, bei denen der Magnetisierungsvektor parallel zur Substratnormalen steht, wie häufig an $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten beobachtet, ist die kritische Dicke nicht mit der Schichtdicke identisch. Die kritische Dicke bezieht sich auf die Ausdehnung der Domänenwand senkrecht zum Magnetisierungsvektor; im Fall von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern mit der leichten Achse parallel zur Substratnormalen bezieht sich die kritische Dicke auf eine laterale Abmessung des Kornes. Für den

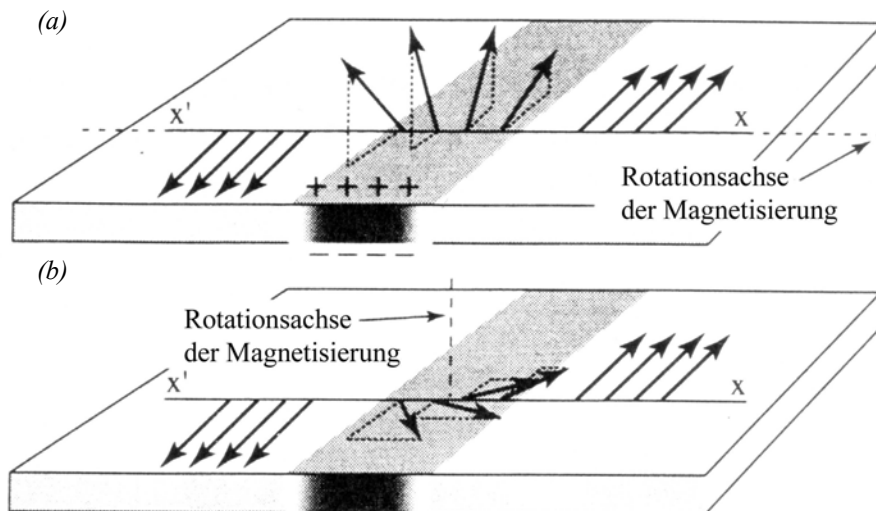


Abbildung 2.5. Skizze der Blochwand (a) und der Néelwand (b) [du Trémolet de Lacheisserie 2002]

Fall annähernd quadratischer lateraler Ausdehnungen des Kornes liegt die kritische Dicke des Überganges von Bloch- zu Néelwand mit etwa 20 nm weit unter dem Eindomänenteilchendurchmesser von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Somit werden Néelwände in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern mit der leichten Achse parallel zur Substratnormalen nur in Körnern erwartet, die stark unterschiedliche laterale Ausdehnungen von unter 20 nm in einer Richtung und über 200 nm in einer zweiten Richtung aufweisen. In allen anderen Fällen wird die Ausbildung der Blochwand erwartet.

2.1.5 Hysterese und Ummagnetisierungsvorgänge

Bei der Untersuchung einer magnetischen Probe wird häufig nicht das magnetische Verhalten jedes einzelnen Kornes sondern die Gesamtmagnetisierung der Probe in einer bestimmten Richtung relativ zum angelegten Magnetfeld gemessen. In der Mehrzahl der Untersuchungen sind diese Richtungen parallel zueinander. Aufgrund der Anisotropie des magnetischen Materials (unabhängig ob Kristallanisotropie oder Formanisotropie) gelangt die Probe nicht in jedem Punkt der Messung in das energetische Minimum. Die Magnetisierung unterliegt einer Hysterese (Abb. 2.6), bei der die Magnetisierung eine Funktion des angelegten Feldes und der Vorbehandlung ist. Da alle Energiebeiträge gerade Funktionen von θ bzw. φ sind, ist die Hysterese punktsymmetrisch. Wichtige Kenngrößen der Hysterese sind die Remanenz J_r und das Koerzitivfeld H_c . Beide Größen sind sowohl von intrinsischen (z. B. Sättigungsmagnetisierung und Kristallanisotropie) als auch von extrinsischen Eigenschaften (z. B. Textur und Größenverteilung der Körner) abhängig. In einem isotropen Ensemble nichtgekoppelter Körner mit uniaxialer Anisotropie ist das Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis gleich 0,5. Dieses Verhältnis kann gesteigert werden, wenn die leichten Achsen der Körner eine Vorzugsorientierung und große Koerzitivfelder aufweisen. Für hohe Remanenzen sollte dementsprechend eine sehr gute Textur eingestellt werden. An sehr gut texturierten Proben, bei denen die leichten Richtungen aller Körner parallel zueinander stehen, kann der Grenzwert 1 für das Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis erreicht werden. Eine Messung senkrecht zur leichten Achse an einer solchen Probe zeigt keine Hysterese, da keine irreversiblen Prozesse während der Magnetisierung auftreten. In diesem Fall

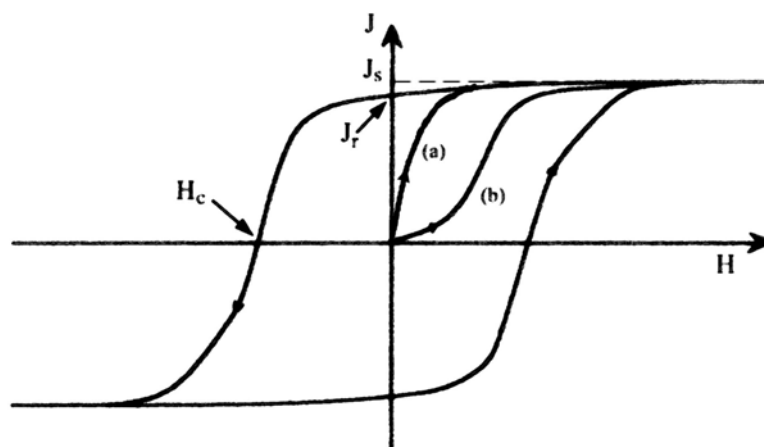


Abbildung 2.6. Skizzierte Hysterese der Polarisation mit den wichtigsten Kenngrößen als Funktion des angelegten Feldes und Neukurven für den nukleationsdominierten Magneten (a) und den pinningdominierten Magneten (b). Die Körner sind größer als die Eindomänenteilchengröße.

führt nur die reversible Drehung der magnetischen Momente zu der gemessenen Magnetisierung. Diese Messung ist ähnlich zu der an einem Einkristall in der schweren Richtung (Abb. 2.3).

Im thermisch entmagnetisierten Zustand wird ein Korn mehrere Domänen aufweisen, falls es größer als die Eindomänenteilchengröße ist. Die Auswertung der Neukurve, die beim ersten Magnetisieren einer Probe aus dem thermisch entmagnetisierten Zustand gemessen wird (Abb. 2.6) erlaubt, Aussagen über die Beweglichkeit der Domänenwände innerhalb eines Kornes zu treffen. Ist der Anstieg der Polarisierung bei kleinen angelegten Magnetfeldern groß (Fall (a) in Abb. 2.6), so nimmt der Volumenanteil an günstig ausgerichteten Domänen schnell zu, d.h. die Domänenwand muss leicht beweglich gewesen sein. Da die Domänenwände sich in diesem Fall nahezu ungehindert durch das Korn bewegen, kann ein hohes Koerzitivfeld nicht mit einem Festhalten der Domänenwand erklärt werden. Ist die Anfangssteigung der Polarisierung klein, so kann das sowohl am Fehlen von Domänenwänden liegen (alle Körner sind eindomänig) als auch am Festhalten von Domänenwänden. Domänenwände können beim Durchqueren eines Kornes durch Defekte an einer Weiterbewegung gehindert werden. Ein möglicher Mechanismus ist, dass die Domänenwandenergie durch den Defekt erniedrigt wird und damit ein Weiterbewegen das Verlassen eines energetischen Minimums erfordert (attraktives Pinning). Eine andere Möglichkeit ist, dass die Domänenwand eine Energiebarriere überwinden muss, um den Defekt zu durchqueren (repulsives Pinning). Der Mechanismus des Festhaltens von Domänenwänden kann zu hohen Koerzitivfeldern führen. Die Messung der Neukurve gibt damit einen Hinweis auf den Ummagnetisierungsmechanismus. Für eine genauere Analyse muss allerdings der Koerzitivitätsmechanismus (Kapitel 2.1.6) untersucht werden.

Die Koerzitivität, die fundamentale Eigenschaft hartmagnetischer Materialien, erfasst die Fähigkeit einer Probe, der Ummagnetisierung in einem Gegenfeld zu widerstehen. Das Koerzitivfeld wird als das Magnetfeld definiert, bei dem die maximale Anzahl von Körnern ihre Magnetisierung umkehrt, d.h. bei dem die irreversible Magnetisierungsänderung maximal ist. In magnetisch einphasigen Proben mit uniaxialen Körnern ist dieses Feld fast identisch mit dem Feld, bei dem die Gesamtmagnetisierung der Probe Null wird. Im Stoner-Wohlfarth-Modell (Kapitel 2.1.6) wird das Maximum der irreversiblen Magnetisierungsänderungen bei $0,5 H_A$ erreicht, während die Gesamtmagnetisierung der Probe bei $0,49 H_A$ gleich Null wird. Diese kleine Differenz ist auf die reversible Rotation zurückzuführen. Bei einer texturierten Probe wird die Differenz noch kleiner. Wegen der einfacheren Anwendbarkeit des zweiten Kriteriums wurde dieses in dieser Arbeit benutzt. Das Koerzitivfeld ist ein Charakteristikum des Ummagnetisierungsvorganges, der durch 4 sukzessive Prozesse beschrieben werden kann [du Trémolet de Lacheisserie 2002]:

- (1) Bildung (Nukleation) eines Bereiches umgekehrter Magnetisierung, i. A. in einem Bereich, wo die energetische Barriere am geringsten ist (Defekt oder Oberfläche)
- (2) Ausbreitung des nukleierten Bereiches in das Korn hinein, in dem Austausch- und Anisotropieenergie die normalen Werte haben
- (3) Wachstum des nukleierten Bereiches im Korn, einhergehend mit einer starken Vergrößerung der Domänenwand und damit der Domänenwandenergie
- (4) Festhalten (Pinning) der Domänenwand an magnetischen Inhomogenitäten im Korn, deren Durchquerung einen Energieaufwand erfordert

Jeder der vier Prozesse kann durch ein kritisches Magnetfeld gekennzeichnet werden. Das größte kritische Magnetfeld entscheidet, welcher Prozess effektiv den Ummagnetisierungsmechanismus bestimmt. Proben, bei denen einer der ersten 3 Prozesse entscheidend ist, werden als nukleationsdominiert, die anderen als pinningdominiert bezeichnet. In jedem Fall sind die wirkenden Prozesse, und damit auch das Koerzitivfeld, abhängig von der Mikrostruktur der Probe.

Es gibt 2 oft angewandte Modelle, die das Koerzitivfeld einer Probe mit intrinsischen Eigenschaften der magnetischen Phase verknüpfen: das phänomenologische "globale" Modell [Givord 1988] und das mikromagnetische Modell ([Aharoni 1960], [Abraham 1960], [Kronmüller 1987a], [Kronmüller 1987b], [Kronmüller 1988]). Das phänomenologische Modell geht davon aus, dass jeder der 4 Prozesse einen Keim umgekehrter Magnetisierung mit dem kritischen Volumen v benötigt, der die Ummagnetisierung des gesamten Korns auslöst. Dies kann z. B. in Prozess (1) ein Nukleationskeim sein. Mit der Bildung des kritischen Volumens v ist eine Energiebarriere wegen der Bildung einer neuen Domänenwand verbunden. Diese Energiebarriere wird in der mathematischen Formulierung mit dem Koerzitivfeld verknüpft. Aufgrund der Voraussetzungen des Modells kann der Ummagnetisierungsmechanismus nicht analysiert werden. Weiterhin sind für die Anwendung dieses Modells Messungen der magnetischen Viskosität nötig. An gesinterten Nd-Fe-B Magneten wurde gefunden, dass die Änderung der Polarisierung aufgrund der magnetischen Viskosität auch nach Messzeiten von mehreren Stunden nur wenige Prozent beträgt [Givord 1987]. Da Schichten aufgrund des geringen Volumens nur ein kleines magnetisches Moment besitzen, kann die magnetische Viskosität kaum mit der nötigen Genauigkeit gemessen werden. Aus diesen beiden Gründen wurde auf eine Auswertung nach dem phänomenologischen Modell in dieser Arbeit verzichtet.

2.1.6 Das mikromagnetische Modell

Das mikromagnetische Modell basiert auf Gleichung (2.11). Für die Modellierung eines Defektes wird eine ortsabhängige analytische Funktion von K_I angenommen. Da die Anisotropie im Bereich des Defektes erniedrigt ist, werden dort zuerst die magnetischen Momente von ihrer parallelen Anordnung abweichen. Dies entspricht im Rahmen des Modells der Nukleation einer Domäne. Nach der lokalen Abweichung der parallelen Ausrichtung der magnetischen Momente findet eine kohärente Rotation der Magnetisierung in dem Bereich des Defektes statt, d.h. das Stoner-Wohlfarth-Modell [Stoner 1948], das für homogen magnetisierte, rotationselliptische Eindomänenteilchen mit den Entmagnetisierungsfaktoren $N_{||}$ und N_{\perp} entwickelt wurde, kann angewandt werden. Nach dem Stoner-Wohlfarth-Modell ist das Nukleationsfeld gegeben durch Gleichung (2.4). Wird das Magnetfeld unter einem Winkel ψ von der leichten Achse verkippt angelegt, so wird das Nukleationsfeld H_N verringert. Die Reduktion kann durch einen Faktor α_ψ ausgedrückt werden, der mit dem Nukleationsfeld multipliziert wird:

$$H_N(\psi) = \alpha_\psi H_N(\psi = 0) \quad \text{mit} \quad \alpha_\psi = \frac{1}{(\cos^{2/3} \psi + \sin^{2/3} \psi)^{3/2}} \quad (2.13)$$

Gleichung (2.13) gilt für ein einzelnes Korn. Die Funktion $\alpha_\psi(\psi)$ fällt vom Wert 1 mit steigendem ψ ab und erreicht ihr Minimum bei $\psi = 45^\circ$. Je stärker die Körner verkippt sind, um so eher (bei um so kleineren Magnetfeldern) werden sie ummagnetisiert. Wenn ausgehend von dem ummagnetisierten Korn die gesamte Probe ummagnetisiert wird, verringert sich das Nukleationsfeld um den Faktor α_ψ . Führt die Ummagnetisierung eines Kornes jedoch nicht zur Ummagnetisierung der gesamten Probe, dann wird jedes Korn entsprechend dem α_ψ des Kornes schalten. Für das Koerzitivfeld der Probe muss über alle Körner mit einer Verteilungsfunktion, die die Abweichung der leichten Achsen voneinander beschreibt, gemittelt werden. Für den Fall, dass die Verteilung der leichten Richtungen durch eine Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite ω beschrieben werden kann, folgt:

$$\alpha_\psi^{Mittel} = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{2}{\pi} \frac{\omega}{4\phi^2 + \omega^2} \frac{1}{(\cos^{2/3} \phi + \sin^{2/3} \phi)^{3/2}} d\phi \quad (2.14)$$

Das Koerzitivfeld der Probe wird in diesem Fall durch dieses gemittelte α_ψ^{Mittel} erniedrigt. Im folgenden wird der Einfachheit wegen α_ψ^{Mittel} durch α_ψ ersetzt.

$$H_c = \alpha_\psi H_N \quad (2.15)$$

Im mikromagnetischen Modell wird ein Defekt durch einen Bereich der Ausdehnung $2r_0$ mit verringerter Anisotropiekonstante und Austauschkonstante modelliert. Dieser Bereich kann in einem Magnetfeld zur Nukleation einer Domäne mit umgekehrter Magnetisierung führen (d.h. der Defekt wirkt koerzitivitätserniedrigend) oder eine vorher gebildete Domänenwand pinnen (d.h. der Defekt wirkt koerzitivitätserhöhend). Die beiden Fälle entsprechen unterschiedlichen Stufen des Ummagnetisierungsvorganges (siehe oben) mit unterschiedlichen kritischen Magnetfeldern. Welchen der beiden Ummagnetisierungsmechanismen eine Probe unterliegt, hängt von der Mikrostruktur der Probe und speziell der Defektstruktur ab. So ist der Pinnigmechanismus nur an geordneten zweidimensionalen Inhomogenitäten wie einer Korngrenze effektiv. Falls die Nukleation einer Domäne der entscheidende Prozess ist, wird der Einfluss der Defekte auf das Koerzitivfeld durch einen weiteren sogenannten mikrostrukturellen Faktor α_K berücksichtigt. Dieser Faktor wird analog zu α_ψ in Gleichung (2.15) eingeführt:

$$H_c = \alpha_K \alpha_\psi H_N \quad (2.16)$$

Für den analytischen Zusammenhang der Reduktion der Anisotropie durch einen Defektes vom Ort $K_I(z) = K_I - \Delta K_I / \cosh^2(z/r_0)$ konnte α_K in Abhängigkeit von der Reduktion der Anisotropie im Zentrum des Defektes (ΔK), der Ausdehnung des Defektes r_0 , sowie der Austauschkonstante und der Blochwanddicke δ_B des magnetischen Materials berechnet werden [Kronmüller 1987b]:

$$\alpha_K(r_0) = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta_B^2}{r_0^2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\Delta K r_0^2}{A}} \right)^2 \quad (2.17)$$

Abbildung 2.7 (a) zeigt, wie α_K von der Ausdehnung und der Anisotropieverringerng des Defektes abhängt. In nichtmagnetischen Defekten ist die Anisotropie gleich 0 und daher die Verringerung der Anisotropie ΔK gleich der Anisotropie K_I . In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung (2.17):

$$\alpha_K(r_0) = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta_B^2}{r_0^2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\pi^2 r_0^2}{\delta_B^2}} \right)^2 \quad (2.18)$$

Für den Fall des Pinnings von Domänenwänden an einem Defekt muss zwischen Pinning an dünnen ebenen ($r_0 < \delta_B$) und an dicken Inhomogenitäten ($r_0 > \delta_B$) unterschieden werden. Die Effizienz des Pinnings, ausgedrückt durch α_K , ist im ersten Fall proportional zu r_0/δ_B [Hilzinger 1975] und im zweiten Fall umgekehrt proportional zu r_0/δ_B [Kronmüller 1987b]. Für eine Defektgröße von $r_0/\delta_B \approx 1,7$ schneiden sich die beiden Kurven mit $\alpha_K \approx 0,36$ (Abb. 2.7 (b)). Damit kann α_K im Fall des pinningdominierten Ummagnetisierungsmechanismus nur zwischen 0 und etwa 0,4 variieren. Dagegen kann α_K im nukleationsdominierten Ummagnetisierungsmechanismus Werte bis 1 annehmen. Da ein ummagnetisiertes Korn die Ummagnetisierung der gesamten Probe auslöst, erlaubt eine Messung von α_K die Unterscheidung des Ummagnetisierungsmechanismus.

Nach Gleichung (2.8) wird das Koerzitivfeld einer Probe durch die intrinsischen magnetischen Eigenschaften K_I und J_S sowie die entmagnetisierenden Felder der Probe bestimmt. Diese Gleichung berücksichtigt jedoch nicht den Einfluss höherer Anisotropiekonstanten, eine Verkipfung des angelegten Magnetfeldes zur magnetisch leichten Achse der Körner, Defekte in Körnern und die wechselseitig aufeinander einwirkenden Streufelder der einzelnen Körner. Um die ersten drei

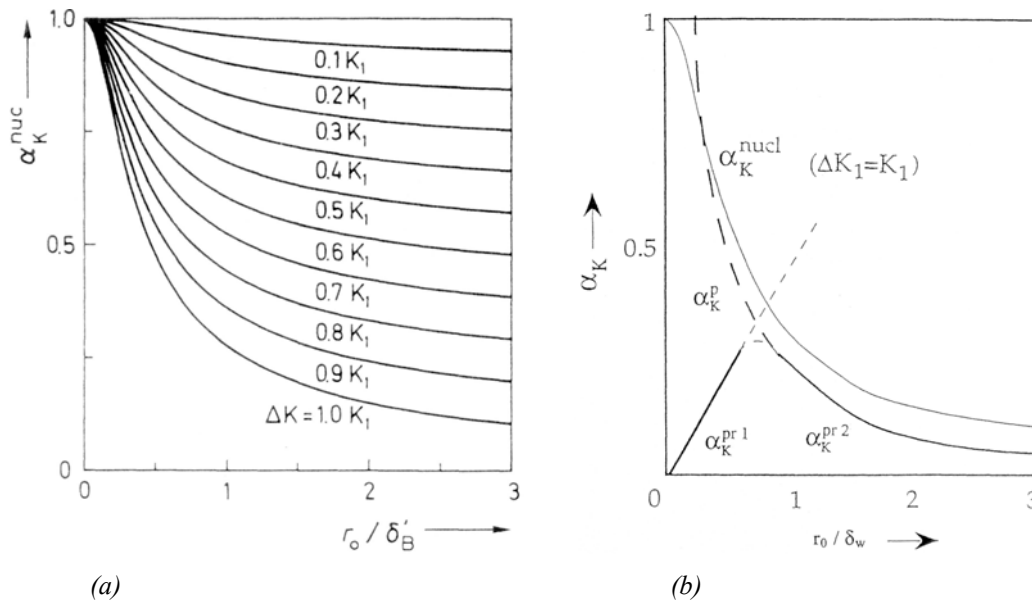


Abbildung 2.7. (a) Auftragung von Gleichung (2.17) mit der Reduktion der Anisotropie im Defekt ΔK_I als Scharparameter. Der Grenzwert für große Defektausdehnungen ist $\Delta K_I/K_I$. (b) Skizze der verschiedenen α_K aufgrund der Nukleation an Defekten (α_K^{nucl}), des Pinnings an dünnen Inhomogenitäten (α_K^{pr1}) und des Pinnings an dicken Inhomogenitäten (α_K^{pr2}) (nach [Kronmüller 1987b]).

Einflüsse zu erfassen, werden H_N , α_ψ und α_K eingeführt. Zur Berücksichtigung des Einflusses der Streufelder in der Probe auf das Koerzitivfeld wird ein effektiver Entmagnetisierungsfaktor N_{eff} eingeführt [Martinek 1990]:

$$H_c = \alpha_\psi \alpha_K H_n - \frac{1}{\mu_0} N_{eff} J_s \quad (2.19)$$

N_{eff} in Gleichung (2.19) wird nicht mehr als der globale Entmagnetisierungsfaktor der Probe aufgefasst [Grönefeld 1989]. In dieser Gleichung wird durch N_{eff} der koerzitivitätsverringende Einfluss des Streufeldes eines Kornes auf ein benachbartes Korn beschrieben. An Kanten und Ecken kann das Streufeld durch Bündelung verstärkt werden. Deswegen kann N_{eff} deutlich größere Werte als 1 erreichen. Dieses erhöhte Streufeld wirkt auf eine benachbarte Domäne ähnlich einem entmagnetisierenden Magnetfeld und erniedrigt das Koerzitivfeld.

Während sich die Parameter α_ψ und N_{eff} nicht mit der Temperatur ändern, ist α_K über δ_W temperaturabhängig. Da in dem Temperaturintervall, in dem die Messungen für die Auswertung des Koerzitivitätsmechanismus durchgeführt wurden (von 200 K bis 400 K), sich die Blochwanddicke nur gering von 3,8 nm auf 4,2 nm ändert [Cadogan 1992], kann diese Temperaturabhängigkeit für die Auswertung vernachlässigt werden. Die Parameter $\alpha_K \alpha_\psi$ und N_{eff} können somit direkt aus einer Messung des temperaturabhängigen Koerzitivfeldes bestimmt werden, wenn die temperaturabhängigen intrinsischen Größen $H_N(T)$ und $J_s(T)$ bekannt sind.

2.1.7 Phasendiagramm von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Aus dem mikromagnetischen Modell ergeben sich mehrere Anforderungen an die Mikrostruktur einer Probe mit hohem Koerzitivfeld. Welche Mikrostrukturen einstellbar sind, hängt u.a. vom Phasendiagramm der Verbindung ab. Das Phasendiagramm von Nd-Fe-B enthält neben verschiedenen binären Verbindungen 3 stabile ternäre Verbindungen: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ – tetragonale ϕ -Phase, $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ – orthorhombische η -Phase und $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ – rhomboedrische ρ -Phase. Daneben existieren noch mehrere metastabile ternäre Verbindungen [Knoch 1996]. Die Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bildet sich bei Abkühlung aus der Schmelze durch eine peritektische Reaktion bei 1180 °C. Von besonderem Interesse sind die in Abbildung 2.8 gezeigten Schnitte durch das ternäre Phasendiagramm. Im System Fe-Nd wurden 2 stabile ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ und $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$) und mehrere metastabile Verbindungen gefunden [Landgraf 1990]. Nach neueren Berichten [Santos 1999] kann auch NdFe_2 unter Normaldruck aus der Schmelze synthetisiert werden und muss zu den stabilen Phasen gezählt werden. Das Eutektikum bei etwa 78 at.% Eisen ist mit einer eutektischen Temperatur von 685 °C das tiefste Eutektikum im System Nd-Fe-B überhaupt. Bei der Präparation von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Proben muss dementsprechend bei Temperaturen oberhalb von 685 °C mit dem Auftreten einer flüssigen Phase gerechnet werden. Der Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm von Nd-Fe-B bei einem konstanten Nd/B-Verhältnis von 2/1 zeigt, dass $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ einen verschwindend kleinen Homogenitätsbereich hat. Von der Stöchiometrie der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase abweichende Stöchiometrien verursachen somit Fremdphasen. Das garantiert einen hohen Homogenitätsgrad der intrinsischen magnetischen Eigenschaften innerhalb eines

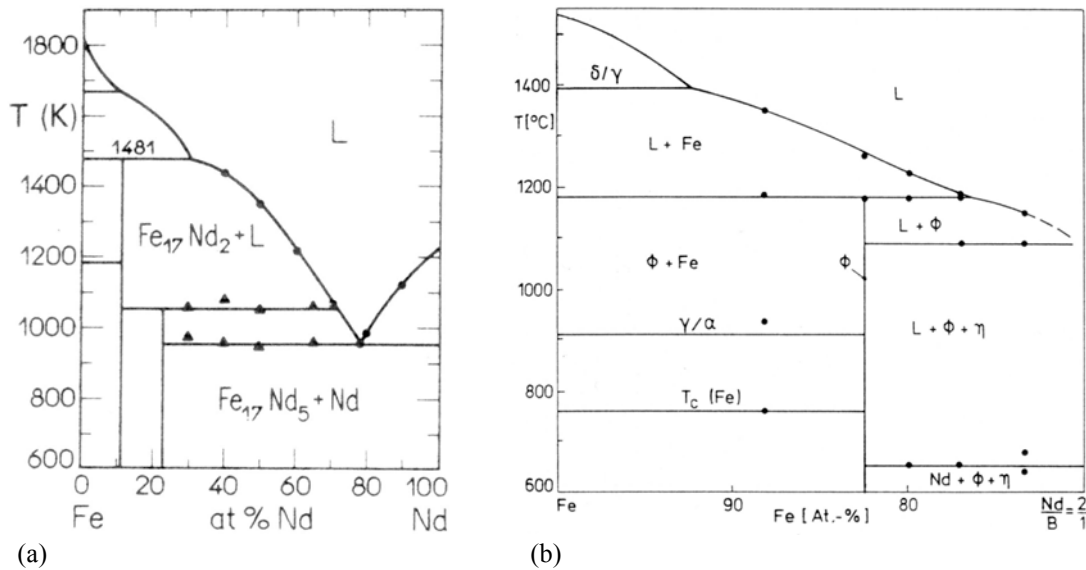


Abbildung 2.8. (a) binäres Phasendiagramm Nd-Fe mit einem Eutektikum bei 685°C und etwa 22 at.% Nd [Landgraf 1990]. (b) Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm bei konstantem Verhältnis $\text{Nd}:\text{B} = 2:1$ [Schneider 1986]

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kornes. Andererseits ist jede lokale Abweichung vom exakten Nd/Fe/B-Verhältnis innerhalb eines Kornes ein Defekt, der als Nukleationskeim wirken kann.

In massiven $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Proben wird sehr häufig eine der beiden in Abbildung 2.9 skizzierten Mikrostrukturen gefunden. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen resultieren aus verschiedenen Präparationsmethoden. Für die Herstellung von Sintermagneten [Herbst 1991] werden Proben erschmolzen, die etwas eisenärmer als der Stöchiometrie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ entsprechend sind. Die massiven Proben werden pulverisiert auf eine Teilchengröße von etwa $3\text{ }\mu\text{m}$. Anschließend werden die Pulvertelchen in einem Magnetfeld (etwa 1 T) ausgerichtet und senkrecht zur Ausrichtungs-

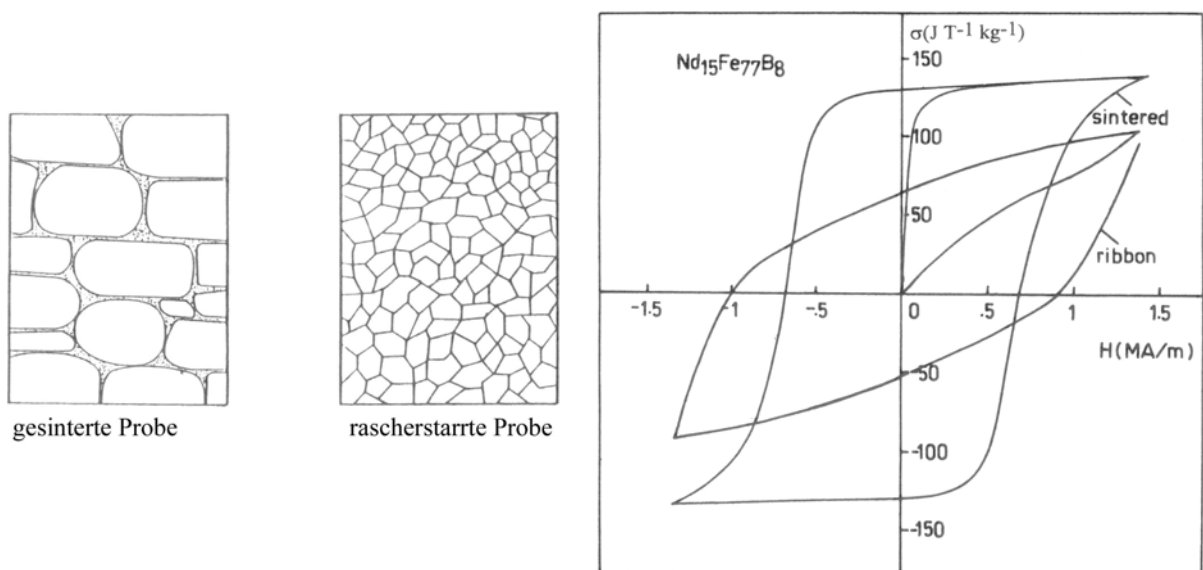


Abbildung 2.9. Skizzierte Mikrostrukturen [Knoch 1996] und Magnetisierungsmessungen [Hadjipayanis 1996] an einer gesinterten und einer rascherstarteten Probe

richtung zusammengepresst (bei etwa 200 MPa). Dieses kompaktierte Material wird bei etwa 1370 °C für 1 h in einer Argonatmosphäre gesintert und danach schnell abgekühlt. In einer weiteren Auslagerungsphase, ebenfalls in einer Argonatmosphäre, kann das Koerzitivfeld verbessert werden. Während der Temperaturbehandlung findet kaum Kornwachstum statt. Der thermodynamische Grund dafür liegt im ternären Eutektikum der Phasen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ und Nd. Der Neodymanteil, der nicht für die Phasenbildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ benötigt wird, liegt in den Sintermagneten als Korngrenzenphase vor, die die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner magnetisch entkoppelt und somit zu den hohen Koerzitivfeldern führt. In frühen Arbeiten [Sagawa 1984] konnten Remanenzen von 1,2 T und Koerzitivfelder von 1,3 T erreicht werden. Diese Werte können durch Zulegierung und aufwändigere Herstellungsverfahren auf Remanenzen von 1,5 T (= 0,94 % der Sättigungspolarisation) bei einem Koerzitivfeld von 0,98 T gesteigert werden [Rodewald 2002].

Rascherstartete Proben werden durch schnelles Abschrecken einer Schmelze erhalten, z. B. durch Aufspritzen auf ein kaltes rotierendes Kupferrad und evtl. anschließend ausgelagert. Die so präparierten Proben sind meistens magnetisch isotrop. Es können sowohl der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Stöchiometrie entsprechende als auch eisenreiche bzw. eisenarme Proben hergestellt werden [Wecker 1987, Manaf 1993]. Je nach Stöchiometrie der Proben variieren die magnetischen Eigenschaften zwischen einer Remanenz von 0,9 T bei einem Koerzitivfeld von 0,95 T für $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ und einer Remanenz von 0,7 T bei einem Koerzitivfeld von 2,3 T für $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{76}\text{B}_6$ [Ahmad 1996]. Andere Präparationsmethoden von massiven Nd-Fe-B Proben sind mechanisches Legieren [Schultz 1987] und wasserstoffgestützte Methoden (HDDR) [Gutfleisch 2000].

2.2 Schichtwachstum

In dieser Arbeit wurden $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Proben als Schichten abgeschieden. Damit ergibt sich in der Präparation als weiterer Parameter neben Stöchiometrie und Temperatur, bzw. Temperaturbehandlung noch der Einfluss des Substrates und des Buffers. Aus diesem Grund wird zunächst auf das Schichtwachstum eingegangen.

Das Schichtwachstum, d.h. Keimbildung und Wachstumskinetik sowie die Entwicklung der Mikrostruktur, wird durch eine Vielzahl von Prozessen bestimmt und damit durch eine große Anzahl von Parametern beeinflusst. Die wichtigsten Parameter sind einerseits das Material der aufzuwachsenden Schicht, die Depositionsrate des Materials und ihre kinetischen Energien sowie der Grad der Verunreinigung, z. B. durch Sauerstoff. Andererseits sind die Substrattemperatur, das Substratmaterial sowie die Reinheit und die Orientierung des Substrates wichtig.

Bei der Abscheidung einer Schicht aus der Gasphase müssen in einer atomistischen Betrachtungsweise mehrere Prozesse berücksichtigt werden (Abb. 2.10). Die auf der Oberfläche des Substrates auftreffenden Atome oder Moleküle können einen Teil ihrer kinetischen Energie an das Substrat abgeben und gebunden werden (a). Ist die Energie dieser Atome groß (> 25 eV), kann die Energieabgabe auch über das Eindringen der Atome in die Oberfläche (wenige nm tief) oder über das Absputtern von sich auf der Oberfläche befindenden Atome (g) geschehen. Da die Bindung der Atome auf der Oberfläche nur schwach ist, kann eine Oberflächendiffusion (c) stattfinden. Der dabei zurückgelegte Weg hängt über ein Arrheniusgesetz von der Aktivierungsenergie

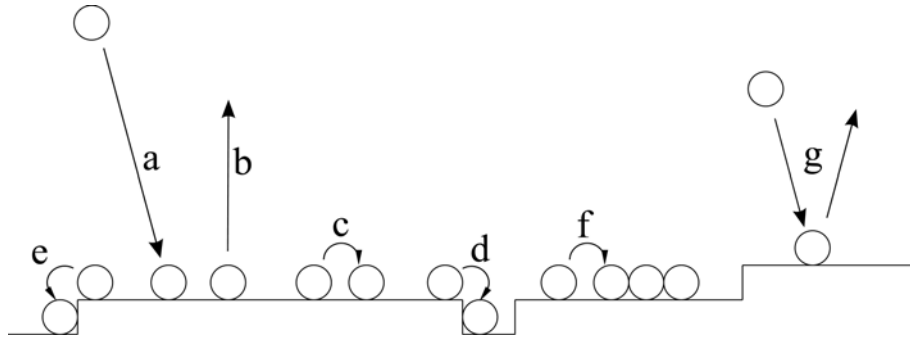


Abbildung 2.10. Prozesse während des Schichtwachstums

gie der Diffusion und der Substrattemperatur ab. Während der Diffusion ist auch ein Abdampfen des Atoms möglich (b). Auch dieser Prozess ist stark temperaturabhängig. Die Oberflächendiffusion eines Atoms endet, sobald das Atom von weiteren auftreffenden Teilchen bedeckt wird oder einen energetisch günstigen Platz mit fester Bindung erreicht hat (d,e). Eine weitere Möglichkeit ist die Agglomeration von mehreren Atomen zu einer Insel (f). Dieser Prozess, die Keimbildung, soll im folgenden ausführlicher dargestellt werden. Dabei wird nur der Fall der heterogenen Keimbildung betrachtet, bei dem Substrat und deponierte Teilchen aus unterschiedlichem Material bestehen.

2.2.1 Heterogene Keimbildung

Da bei der Keimbildung eine große Anzahl von Atomen beteiligt ist, wird dieser Prozess nicht mehr atomistisch, sondern im Rahmen eines Kontinuummodells beschrieben. Hierfür wird ein nukleierter Keim auf einer Substratoberfläche betrachtet (Abb. 2.11). Wegen der Kondensation aus der Gasphase gewinnt ein Keim des Volumens V die freie Enthalpie $-\Delta G_V$. Weitere Energiebeiträge resultieren aus der Änderung der Oberfläche bzw. der Bildung einer neuen Grenzfläche. Besitzt der Keim das Volumen V sowie die Grenzfläche A_G zum Substrat und A_K zur Oberfläche mit der spezifischen Oberflächenenergie γ_S für die Substratoberfläche, der spezifischen Oberflächenenergie γ_K für die Keimoberfläche und der spezifische Grenzflächenenergie γ_G für die Grenzfläche Substrat-Keim, so ändert sich die freie Enthalpie des Systems um:

$$\Delta G = -V \cdot \Delta G_V + A_K \cdot \gamma_K + A_G \cdot (\gamma_G - \gamma_S) \quad (2.20)$$

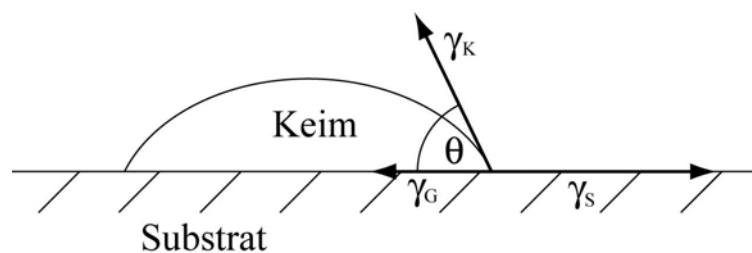


Abbildung 2.11. Oberflächenspannungen an einem Keim auf einem Substrat

Mit der Annahme, dass die Oberflächenenergie des Keimes isotrop ist, bildet sich ein Keim mit runder Kontaktfläche zum Substrat. Für den Kontaktwinkel θ zwischen Keim und Substrat gilt:

$$\gamma_S = \gamma_G + \gamma_K \cdot \cos \theta \quad (2.21)$$

Mit diesem Zusammenhang und der Annahme, dass der Keim kugelförmig mit dem Radius r ist, lässt sich die Änderung der freien Enthalpie berechnen:

$$\Delta G = \left(-\frac{1}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G_V + \pi r^2 \gamma_K \right) \cdot (2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2 \quad (2.22)$$

Diese Änderung an freier Enthalpie ist notwendig, um einen thermodynamisch stabilen Keim zu erzeugen. Damit stellt ΔG eine Energiebarriere dar, die bei der Keimbildung überwunden werden muss. Der kritische Radius dieses Keimes lässt sich aus Gleichung (2.22) durch einmaliges Ableiten nach r berechnen. Keime, die größer als der kritische Radius sind, wachsen unter Energiegewinn weiter. Für den Fall, dass die Oberflächenenergie des Keimes anisotrop ist, bilden sich keine kugelförmigen Keime sondern Keime in Form von Parallelepipeden [Givargizov 1991].

Für Keime oberhalb der kritischen Größe wird in Abhängigkeit von den spezifischen Oberflächenenergien zwischen drei verschiedenen Wachstumsmoden unterschieden. Das zweidimensionale Lagenwachstum (Abb. 2.12 (a)) tritt auf, wenn die Bindung der Atome in der Schicht schwächer ist als die zwischen den Atomen der Schicht und des Substrates. Daraus folgt für die spezifischen Oberflächenenergien $\gamma_S > \gamma_G + \gamma_K$. Beim Inselwachstum (Abb. 2.12 (b)) mit $\gamma_S < \gamma_G + \gamma_K$ sind die Atome in der Schicht stärker aneinander gebunden als zum Substrat. Im dritten Wachstumsmodus, dem Stranski-Krastanov-Wachstum (Abb. 2.12 (c)), wachsen mehrere Monolagen auf dem Substrat auf. Danach erfolgt ein Übergang zum Inselwachstum. In diesem Fall entscheiden nicht nur die spezifischen Oberflächenenergien über den Wachstumsmodus der Schicht.

Die kritische Keimgröße ist neben von den bisher behandelten Größen auch von der Substrattemperatur und der Übersättigung der Gasphase abhängig. Als Übersättigung der Gasphase wird das Verhältnis zwischen dem Druck in der Gasphase und dem Gleichgewichtsdruck des Materials über dem Substrat definiert. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, dass der kritische Keimradius umgekehrt proportional zur Substrattemperatur und umgekehrt proportional zum Logarithmus der Übersättigung ist [Greene 1994]. Da insbesondere bei der gepulsten Laserdeposition die Übersättigung sehr hoch ist, folgt, dass der kritische Keim oftmals nur aus wenigen Atomen besteht. Obwohl bei Keimen so geringer Größe die Kontinuumstheorie ihre Grenzen

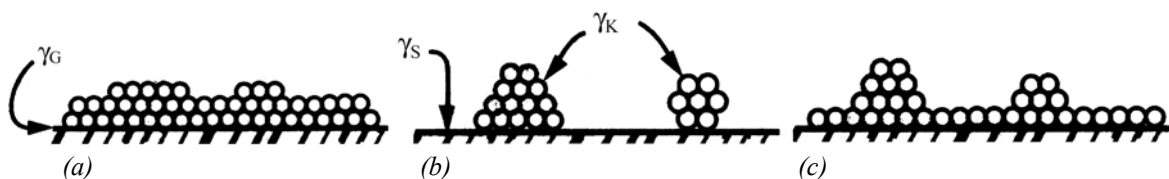


Abbildung 2.12. Wachstumsmoden: (a) Lagenwachstum oder Frank-van-der-Merwe-Wachstum, (b) Inselwachstum oder Vollmer-Weber-Wachstum, (c) Stranski-Krastanov-Wachstum

hat, haben Berechnungen mit atomistischen Modellen die Vorhersagen der Kontinuums-theorie qualitativ bestätigt.

2.2.2 Struktur- und texturbildende Prozesse

Die Entwicklung von Strukturen und Texturen in Schichten ist von vielen Einflüssen abhängig. Neben der Thermodynamik des Systems, wie sie bisher für die Keimbildung betrachtet wurde, ist die Kinetik auf dem Substrat von großer Bedeutung. Die Mobilität der Atome auf dem Substrat wird einerseits von der Substrattemperatur und andererseits von der Energie der auftreffenden Teilchen beeinflusst. Die Entwicklung von Texturen kann in die Phasen Keimbildung, Koaleszenz, Wachstum und Postabscheidungsprozesse unterteilt werden [Thompson 1995].

Die Keimbildung ist schon im letzten Abschnitt thermodynamisch dargestellt worden. Ist die Übersättigung der Gasphase, wie im Fall der gepulsten Laserdeposition, groß, dann ist die kritische Keimgröße klein und somit die Keimbildungsrate groß. Die Textur der Keime ist dagegen von den spezifischen Oberflächen- und Grenzflächenenergien abhängig. Ist die spezifische Oberflächenenergie des Keimes γ_K isotrop, so dominieren die Orientierungen, bei denen die spezifische Grenzflächenenergie γ_G minimal ist [Thompson 1993]. Ist die spezifische Oberflächenenergie des Substrates γ_S isotrop (wie im Fall amorpher Substrate), so ist auch die spezifische Grenzflächenenergie γ_G gegen Rotation um die Substratnormale isotrop. In diesem Fall ist daher keine Textur innerhalb der Substratebene zu erwarten.

Durch das Wachstum stabiler Keime werden sich schließlich benachbarte Keime berühren, es kommt zur Koaleszenz. Hierdurch werden vorher freie Oberflächen durch Korngrenzen ersetzt, was die Energiebilanz des Systems stark ändert. Insbesondere können durch die Koaleszenz Spannungen in der Schicht aufgebaut werden.

Nach der Koaleszenz ist das Substrat weitgehend bedeckt. Daher spielt die spezifische Grenzflä-

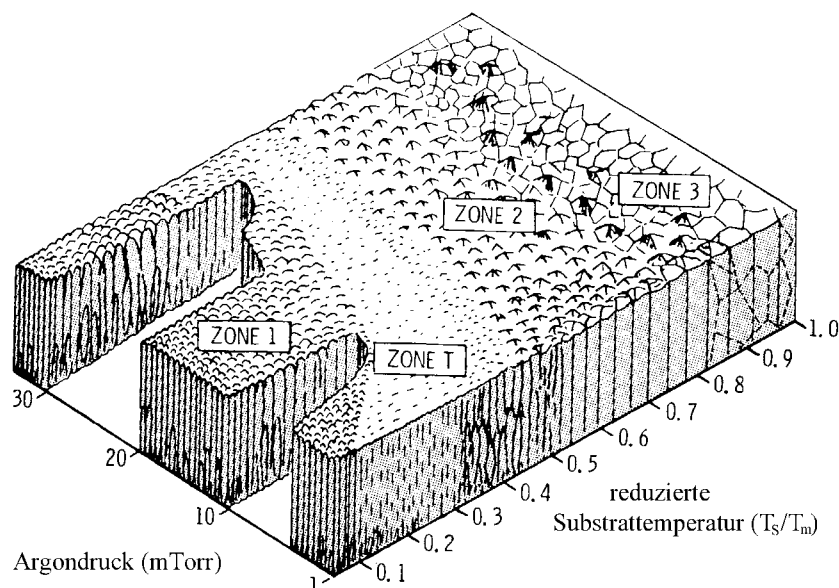


Abbildung 2.13. Strukturzonenmodell [Thornton 1974]

chenenergie in den nachfolgenden Betrachtungen keine Rolle mehr. Typische Morphologien, die sich während des Wachstums bilden, können in einem Strukturzonenmodell [Movchan 1969, Thornton 1974] zusammengefasst werden (Abb. 2.13), in dem in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur (Quotient aus Depositionstemperatur und Schmelztemperatur) und dem Sputtergasdruck 4 verschiedene Morphologien identifiziert werden können, die bei der Deposition von Schichten oft beobachtet werden. Die Ursachen der unterschiedlichen Morphologien sind verschiedene Prozesse, die zu unterschiedlichen Mikrostrukturen führen.

- Zone 1: Die Mikrostruktur besteht aus konischen Kristalliten mit kuppelförmigen Spitzen. Zwischen benachbarten Kristalliten bestehen Hohlräume. Die Kristallitgröße nimmt mit der Depositionstemperatur zu.
- Zone T: Diese Zone ist eine Übergangszone, die bei höheren Sputtergasdrücken beobachtet wird. Durch die zusätzlich eingetragene Energie wird die Bildung der Hohlräume unterdrückt. Generell werden durch den Sputtergasdruck die reduzierten Temperaturen, bei denen die Zonengrenzen bestehen, zu höheren Temperaturen verschoben.
- Zone 2: Die Mikrostruktur besteht aus säulenförmigen Körnern, die durch dichte Korngrenzen voneinander getrennt sind. Die Korngröße ist kleiner als die Schichtdicke, nimmt aber mit der Depositionstemperatur zu. Der entscheidende Mechanismus für die Strukturbildung ist die Oberflächendiffusion.
- Zone 3: Die Mikrostruktur wird durch große Körner mit einer glatten Oberfläche bestimmt. Der entscheidende strukturbildende Prozess ist die Volumendiffusion.

Aus dem Strukturzonenmodell folgen zunächst keine Aussagen über die Ausbildung der Textur, die in den Schichten vorliegt. Es wurden mehrere Modelle entwickelt, um die Texturausbildung zu erklären. Generell gehen die Modelle davon aus, dass die Keime gebildet und stabil sind. Weiterhin sollen die Keime keine Textur aufweisen. Eines der Modelle [van der Drift 1967] geht von den Annahmen aus, dass die auftreffenden Atome nur auf der Fläche des Keimes zum Wachstum beitragen, auf der sie aufgetroffen sind und dass die Wachstumsgeschwindigkeit aller Facetten mit der Facettennormale in der Schichtebene gleich groß ist. Da die Wachstumsgeschwindigkeiten in unterschiedliche kristallographische Richtungen unterschiedlich sind, werden die Körner mit der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit in der Richtung parallel zur Schichtnormalen am schnellsten wachsen und die langsamer wachsenden Körner überwachsen. Aufgrund der ersten Annahme gilt dieses Modell in der ersten Zone des Strukturzonenmodells. Ein anderes Modell [Smith 1997] nimmt die Minimierung der Oberflächenenergie als Ansatzpunkt. Da unterschiedliche Oberflächen unterschiedliche spezifische Oberflächenenergien haben, wird sich die Oberfläche mit der geringsten Oberflächenenergie durchsetzen. Für dieses Modell wird eine hohe Oberflächendiffusion benötigt; dies ist in Zone 2 des Strukturzonenmodells der Fall. Ein anderer Ansatz verfolgt die Minimierung der Gesamtenergie [McKenzie 1999]. Im Unterschied zum vorher beschriebenen Modell werden in diesem Modell nicht nur die Energiebeiträge der Oberflächenenergie sondern auch die der inneren Spannungen berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Modells ist es möglich, spannungsinduzierte Texturänderungen bei wachsender Schichtdicke zu beschreiben.

Der vierte Entwicklungsschritt der Texturen ist die Zeit nach der Schichtabscheidung. Werden die Schichten bei hohen Temperaturen deponiert oder nach der Schichtabscheidung einer Wärmebehandlung unterzogen, können in der Schicht Ausheilprozesse, der Abbau von inneren Spannungen, Erholungs- oder Rekristallisationsprozesse ablaufen. Diese Prozesse können sowohl die Struktur als auch die Textur der Schichten ändern.

Die Modelle der Struktur- und der Texturentwicklung wurden an einfachen Metallen oder Verbindungen entwickelt. Obwohl bei komplizierten Verbindungen wie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ die Phasenbildung einen großen Einfluss hat, sollten die grundsätzlichen Konzepte dieser Modelle ihre Gültigkeit behalten. Allerdings ist die Verifizierung einzelner Modelle und die Ableitung quantitativer Zusammenhänge nicht mehr möglich.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird die zur Schichtabscheidung benutzte Methode, die gepulste Laserdeposition, beschrieben und kurz auf die benutzten Messverfahren eingegangen.

3.1 Die gepulste Laserdeposition

Für die Erzeugung des Plasmas, aus dem die Schichten abgeschieden werden, wird eine große Anzahl verschiedener Verfahren eingesetzt. In dieser Arbeit wurde die gepulste Laserdeposition angewendet. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Depositionskammer. Die Schichten wurden in einer Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) abgeschieden. Durch das Pumpsystem (eine Turbomolekularpumpe mit einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe) wurde die Kammer nach 2-tägigem Ausheizen auf einen Basisdruck von $2 \cdot 10^{-9}$ mbar abgepumpt. Nach dem Ausheizen konnte mit einem Massenspektrometer ein geringer Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck unter 10^{-11} mbar nachgewiesen werden. Während des Aufheizens des Substrates und der Schichtdeposition wurde zusätzlich eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Titansublimationspumpe eingesetzt. Der Targethalter bietet Platz für 5 verschiedene Targets. Ohne Belüftung der Kammer ist es möglich, über eine Schleuse die Targets zu wechseln. Zur Deposition wurden Reinelementtargets aus Nd (Reinheit 99,4 %), Eisen (Reinheit 99,8 %) und Bor (Reinheit 96 %) oder anstelle des Bortargets ein aus Eisen und Bor erschmolzenes Targets benutzt. Die maximal mögliche Abmessung eines Targets ist konstruktionsbedingt 25 mm im Durchmesser. Für die Ablation von mehreren Targets kann der Targethalter gedreht werden, was etwa 0,1 s dauert. Weiterhin kann jedes Target rotiert sowie der gesamte Targethalter in x-, y- und z- Richtung bewegt werden. Alle Bewegungen sind über computergesteuerte Schrittmotoren realisiert.

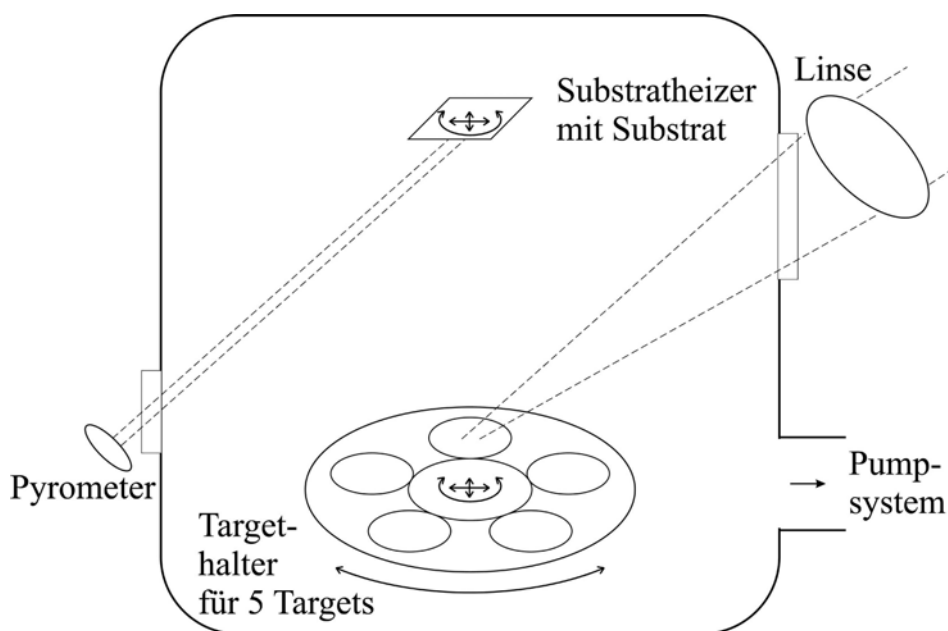


Abbildung 3.1. Skizze der Depositionskammer für die gepulste Laserdeposition

Die Abmessungen der verwendeten Substrate betragen $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Für den Transfer der Substrate in die Depositionskammer werden die Substrate auf transferierbare Substrathalter aufgebracht. Die Heizung des Substrates auf die Depositionstemperatur erfolgt über einen Strahlungsheizer, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermoelementes kontrolliert wird. Die Temperatur des Substrates wird mit einem Pyrometer gemessen. Es stehen 2 Typen von Substrathaltern zur Verfügung. An die Substrathalter vom Typ 1 wird das Substrat mit Leitsilber aufgeklebt während das Substrat in die Halter vom Typ 2 eingelegt wird. Im Unterschied zum Typ 2 - Halter, bei dem das Substrat direkt vom Heizer bestrahlt wird, wird im Typ 1 - Halter das Substrat über Wärmeleitung des vom Heizer bestrahlten Substrathalters geheizt. Ebenso wie der Targethalter kann auch der Substratmanipulator mit Substratheizer über Schrittmotoren rotiert und in alle 3 Raumrichtungen bewegt werden.

Der Laserstrahl wird von einem Excimerlaser LPX 305 von Lambda-Physik mit KrF-Gasfüllung ($\lambda = 248\text{ nm}$) emittiert. Die Pulslänge beträgt etwa 25 ns. Standardmäßig wurde mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz deponiert. Während der Deposition von Schichten wird unvermeidbar das Lasereintrittsfenster beschichtet, was zu einer Verringerung der Transmission und damit zu einer Abnahme der Energiedichte auf dem Target führt. Zur Messung der verringerten Transmission wird die Energie des Laserstrahls gemessen, nachdem der Laserstrahl die Kammer durch ein Austrittsfenster verlassen hat (der Targethalter wurde dafür aus dem Laserstrahlweg herausbewegt). Mit dem Ergebnis dieser Messung ist eine Korrektur der verringerten Transmission durch eine entsprechende Erhöhung der Laserenergie möglich. In dieser Arbeit wurde die Energie des Laserpulses auf dem Target auf 80 mJ eingestellt, was zu einer Energiedichte von 6 J/cm^2 führt.

Für die Wechselwirkung zwischen Laserpuls und Target sind einerseits die Wellenlänge und die Intensität des Laserpulses und andererseits die Materialeigenschaften des Targets entscheidend. So hängt zum Beispiel das Reflexionsvermögen - und damit auch das für die gepulste Laserdeposition entscheidende Absorptionsvermögen des Targetmaterials - von der Frequenz der eingestrahlten Strahlung ab [Boyd 1987]. Bei Intensitäten des Laserpulses von weniger als 1 J/cm^2 werden nur Photon-Elektron-Wechselwirkungen angeregt, die zu einer Erhitzung des Targets, jedoch nicht zu einem signifikanten Materialabtrag führen. Für das Lösen der Atombindungen aus dem Kristallgitter (Ablationsschwelle) sind deutlich höhere Energiedichten notwendig. Die Ablationsschwelle ist eine vom Targetmaterial abhängige Größe und liegt bei Eisen bei $1,2\text{ J/cm}^2$ [Fähler 1998]. Trifft ein Laserpuls auf die Targetoberfläche, so wird ein Teil der Photonen reflektiert und der Großteil absorbiert (falls die Photonenenergie oberhalb der Energie liegt, die der Plasmawellenlänge entspricht). Da die Dauer des Laserpulses bei etwa 25 ns liegt, wird innerhalb einer kurzen Zeit einem begrenzten Gebiet eine hohe Energie zugeführt. Da diese Energie nicht schnell genug durch Wärmeleitung abgeführt werden kann, erfolgt eine Erhitzung der Targetoberfläche weit über den Schmelzpunkt hinaus und damit die Ablation von Materie. Die Dicke dieser abgelösten Materie, der "Knudsenlage", beträgt einige Nanometer [Kelly 1985]. Durch die Absorption von weiteren Photonen des Laserpulses in der Knudsenlage entsteht ein dichtes und heißes Plasma aus positiv geladenen Ionen, Elektronen und Atomen. Die Ausdehnung dieses Plasmas kann als adiabatische Expansion beschrieben werden [Kelly 1988, Singh 1990] und erfolgt bevorzugt in die Richtung parallel zur Targetnormalen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Plasmas hängt unter anderem vom Ionisierungsgrad und der Atommasse ab. Im UHV liegt die kinetische Energie der Ionen im Plasma zwischen 50 und 100 eV [Fähler

1996]. Treffen die Ionen mit so hoher kinetischer Energie auf der Schichtoberfläche auf, dann dringen sie mehrere Monolagen tief in die Schicht ein und können einerseits Atome abspalten und andererseits Defekte in der Schicht erzeugen. So wurden an metallischen Schichten, die bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, Versetzungsdichten bis $10^{12}/\text{cm}^2$ und innere Druckspannungen von etwa 1 GPa beobachtet [Störmer 1998]. Diese Defekte können allerdings bei der hier verwendeten Depositionstemperatur zumindest teilweise wieder ausheilen.

Die Depositionsrate ist stark von der Energiedichte auf dem Target abhängig. Bei konstanter Laserpulsenergie kann die Größe des vom Laserpuls bestrahlten Bereiches und damit die Energiedichte auf dem Target, durch eine Veränderung des Abstandes Target Linse eingestellt werden. Dabei wird neben der Größe des Laserfleckes auch die lokale Energiedichte auf dem Target verändert [Fähler 1998]. Entspricht der Abstand zwischen Target und Linse der Brennweite der Linse, dann wird die Laserstrahlung auf das Target fokussiert und die Energiedichte auf dem Target lässt sich durch eine Gaußverteilungsfunktion beschreiben. In diesem Fall ist die kinetische Energie der Ionen sehr groß, allerdings ist die Depositionsrate nicht maximal (Abb. 3.2). Das Maximum der Depositionsrate wird erreicht, wenn der Laserstrahl eine Blende, die im Strahlweg zwischen Laser und Linse steht, auf dem Target abbildet. In diesem Fall ist der Laser-spot etwas größer und zeigt eine nahezu konstante Energieverteilung im bestrahlten Bereich [Fähler 1998]. Da in diesem Fall die Depositionsrate maximal ist, wurde dieser Linsenabstand für die Deposition gewählt. Die Ursache des zweiten Maximums liegt in der Vergrößerung des bestrahlten Bereiches auf dem Target bei Entfernung aus dem Fokus.

Für die Messung der Depositionsrate wurde ein Ratenmonitor (Model XTM 4 der Firma Inficon) benutzt. Dieser konnte an die Stelle des Substrates geschwenkt werden, um am Ort des Substrates zu messen. Eine charakteristische Eigenschaft der gepulsten Laserdeposition ist die stark gerichtete Ausbreitung des Materials. Aus diesem Grund kann nicht während einer Deposition die Depositionsrate neben dem Substrat gemessen werden. Eine weitere Konsequenz der gerichteten Ausbreitung ist, dass das Substrat während der Deposition bewegt und rotiert werden muss, um

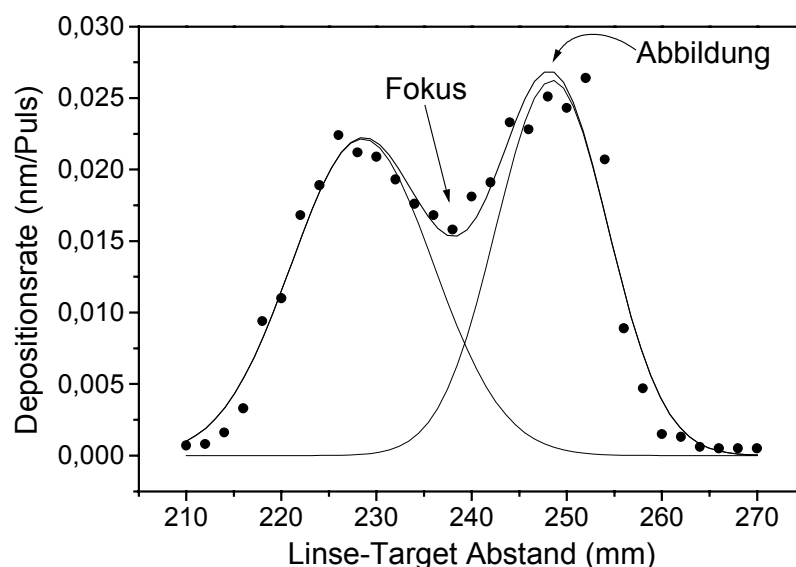


Abbildung 3.2. Depositionsrate von Fe in Abhängigkeit des Abstandes Linse-Target bei einer Laserenergie von 100 mJ

eine homogene Schicht auf dem Substrat zu erhalten. Typische Depositionsraten auf dem Substrat liegen bei dem benutzten Aufbau bei 0,02 nm/Puls.

Auf der Oberfläche des Targets, die durch den Laserpuls aufgeschmolzen wird, bilden sich während der Abkühlung Rauigkeiten, die bei weiteren Ablationen größer werden. Diese Rauigkeiten wachsen in Zapfenform in Einfallsrichtung des Laserstrahls und können auch vom Target abgelöst werden. Teile der Zapfen treffen auf das Substrat auf und bilden dort die bei PLD-Schichten oft beobachteten Tröpfchen [Fähler 1997]. Diese können mehrere Mikrometer groß sein. Um die Bildung der Tröpfchen zu minimieren, wird das Target bewegt und rotiert. In diesem Fall trifft der Laserstrahl nicht nur von einer Richtung auf das Target. Statt der Zapfen bilden sich halbkugelförmige Kappen auf dem Target (Abb. 3.3). Mit der Veränderung der Targetoberfläche geht auch eine Veränderung der Depositionsrate einher. Aufgrund der hier eingesetzten Targetbewegung konnte dieser Effekt vermindert werden. Weitere Parameter wie der Kammerdruck, die die Depositionsrate beeinflussen, wurden in dieser Arbeit nicht variiert.

3.2 Stöchiometrieuntersuchungsmethoden

Die chemische Zusammensetzung der Schicht wurde mit verschiedenen Methoden bestimmt. Da für die Deposition der Schichten Elementtargets benutzt wurden, erhält man aus der Messung der einzelnen Depositionsraten eine Abschätzung für die Zusammensetzung der Schicht. Die Ratenmessungen wurden bei Raumtemperatur und für jedes Target einzeln durchgeführt. Somit ist der Eigensputtereffekt, d.h. das schon deponierte Material wird durch später deponiertes Material teilweise wieder abgesputtert, in der Ratenmessung berücksichtigt. Die Beeinflussung der Zusammensetzung der Schicht durch das Verdampfen von Atomen vom geheizten Substrat und

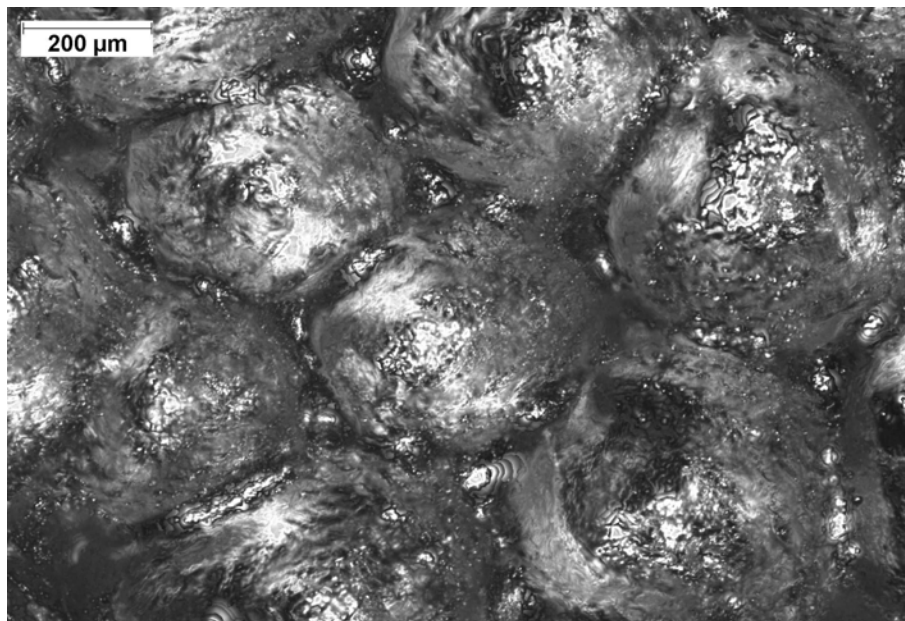


Abbildung 3.3. Lichtmikroskopische Aufnahme eines Nd-Targets nach etwa 60 Schichtdepositionen. Die halbkugelförmigen Kappen sind durch tiefe Gräben voneinander getrennt. Für dieses Bild wurden 10 Aufnahmen mit unterschiedlichen Fokusebenen übereinandergelegt.

durch den Fremdsputtereffekt (das Absputtern von Atomen des Materials A durch Atome des Materials B) kann mit dem hier verwendeten Ratenmonitor nicht berücksichtigt werden. Dadurch werden sich die Ergebnisse der vor der Herstellung durchgeführten Ratenmessungen von der tatsächlichen Stöchiometrie der Schicht unterscheiden.

Eine zerstörungsfreie Untersuchung der Stöchiometrie der deponierten Schicht ist mit der Mikrosonde möglich. Dabei wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch die hochenergetischen Elektronen werden Elektronen aus den Atomniveaus der Atome in der Probe herausgelöst. Die Wirkungsquerschnitte für diesen Prozess sind für die K- und L-Schale am größten. Im Anschluss werden Elektronen von energetisch höheren Atomniveaus in die freien Niveaus übergehen. Dabei wird ein Röntgenquant mit einer definierten Energie frei. Diese Energie hängt von den energetischen Abständen der verschiedenen Atomniveaus ab und ist daher charakteristisch für jedes Element. Aus der Messung der Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung ist eine Berechnung der Zusammensetzung möglich. Der Elektronenstrahl verbreitert sich aufgrund inelastischer Stöße in der Probe. Das Volumen, aus dem die charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird, beträgt etwa $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$. Aus diesem Grund kann diese Methode zur lokalen Konzentrationsbestimmung einer Probe benutzt werden. In der Auswertung kann die reale Schichtarchitektur der Probe mit Buffer-, Funktions- und Deckschicht mit jeweils unterschiedlichen Elementen berücksichtigt werden. Allerdings wird innerhalb jeder Teilschicht eine isotrope Verteilung der Elemente angenommen. Ein weiterer die Messgenauigkeit einschränkender Effekt ist die Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes durch ein zweites Element, was zu einer Verfälschung der Messung führt. Aus diesem Grund ist vor einer Untersuchung einer Probe die Messung einer Standardprobe mit bekannter und möglichst der Probenstöchiometrie ähnlicher Stöchiometrie notwendig. Auf der Messung und Auswertung der charakteristischen Röntgenstrahlung basiert auch das EDX-Verfahren (Electron Dispersive X-ray Analyser) eines Rasterelektronenmikroskops. In der Mikrosonde werden die Signale nicht nach der Energie, sondern nach der Wellenlänge der Röntgenquanten unterschieden, was durch die höhere Auflösung des entsprechenden Detektors eine höhere Messgenauigkeit erlaubt. Die Messungen an der Mikrosonde wurden in Zusammenarbeit mit Fr. Bächer durchgeführt.

Neben den zerstörungsfreien Messmethoden wurden Messmethoden angewandt, bei denen die Probe während der Untersuchung abgetragen wird, was eine tiefensensitive Messung der Stöchiometrie erlaubt. Eingesetzt wurden SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) und GD OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy).

Bei SIMS werden mit einem Ionenstrahl (hier wurden Ar^+ Ionen benutzt) Oberflächenatome der Probe abgesputtert, die anschließend in einem Massenspektrometer nachgewiesen werden. Dafür werden die Atome auf dem Weg von der Probe zum Massenspektrometer ionisiert. Eine Tiefenauflösung wird erreicht, indem mit einem zweiten Ionenstrahl Material von der Probe abgesputtert wird. Der Vorteil dieser Methode liegt in der hohen Messdynamik des Massenspektrometers. Somit können auch sehr geringe Konzentrationen nachgewiesen werden. Allerdings müssen dafür die gesputterten Atome ionisiert werden. Da dieser Ionisationsprozess eine elementspezifische Ionisierungswahrscheinlichkeit besitzt, können die gemessenen Zählraten nicht einfach in eine quantitative Zusammensetzung umgerechnet werden.

Beim XPS-Verfahren wird die Probe mit weicher Röntgenstrahlung bestrahlt. Das Messsignal ist die kinetische Energie der Elektronen, die aus den inneren Schalen eines Atoms durch die Röntgenquanten herausgelöst worden sind. Somit ist die Elektronenenergie charakteristisch für das Element. Da sich das gemessene Spektrum der Probe aus der Superposition der einzelnen charakteristischen Spektren zusammensetzt, kann mit dem XPS-Verfahren unter Berücksichtigung geeigneter Sensitivitätsfaktoren die Stöchiometrie der Probe gemessen werden. Darüber hinaus liefert das XPS-Verfahren Informationen über die chemische Bindung der Elemente. Obwohl die inneren Elektronen nicht an der chemischen Bindung beteiligt sind, führt der Einfluss des Potentials der Valenzelektronen zu einer leichten Verschiebung der Peakposition des Spektrums, die für die Art der chemischen Bindung charakteristisch ist. Da die mittlere freie Weglänge eines Elektrons in Metallen klein ist, beträgt die Informationstiefe nur wenige Monolagen. Eine Tiefenauflösung erhält man ähnlich dem SIMS durch das Absputtern der Probe. Ein Vorteil gegenüber SIMS besteht darin, quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Schicht treffen zu können. Bis auf Wasserstoff und Helium können alle Elemente nachgewiesen werden. Diese Messungen an einem Physical Electronics PHI 5600 CI Spektrometer wurden, ebenso wie die SIMS-Messungen, von Dr. S. Oswald durchgeführt.

Bei der GD OES-Methode wird die Schicht durch eine elektrische Glimmentladung abgetragen. Die vom entstehenden Plasma emittierte optische Strahlung der Schichtatome wird gemessen und mit einem Spektralanalysator ausgewertet. Die Intensität hängt von der Konzentration des Elementes und einer elementspezifischen Konstante ab. Mit Messungen an Standardproben kann diese Konstante bestimmt und die Stöchiometrie der Schicht angegeben werden. Das einmal angekoppelte Plasma trägt kontinuierlich Probenmaterial ab. Mit der Annahme einer konstanten Abtragungsrate ist die Tiefe proportional zur Messzeit. Diese Messung und ihre Auswertung wurde von Dr. V. Hoffmann durchgeführt.

Die drei letztgenannten Verfahren erlauben eine Tiefeninformation während der Messung. Diese wird über ein Abtragen von Material auf einer Fläche von mehreren mm^2 während der Messung erreicht. Dies kann zur Verfälschung von Stöchiometrien führen, wenn die Schicht im lateralen Bereich inhomogen ist. Dieses Problem wird bei der Mikrosonde vermieden. Allerdings kann hier eine inhomogene Verteilung der Elemente über die Schichtdicke die Ergebnisse verfälschen. Bei inhomogenen Schichten ist daher eine Kombination von verschiedenen Messverfahren nötig, um Aussagen über die Stöchiometrie der Schichten treffen zu können.

3.3 Phasenanalyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Standardröntgenmethoden die Phasen in den Schichten und die Texturen bestimmt. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

kann bei bekannter Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung aus einem Reflex bei dem Winkel 2θ (= Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl) ein Netzebenenabstand d_{hkl}

berechnet werden. Aus den gemessenen Netzebenenabständen kann, wenn die Reflexe indiziert werden können, die Phase bestimmt werden. Die in dieser Arbeit benutzte Kobalt-Strahlung hat eine mittlere Wellenlänge der K_{α} -Strahlung von $\lambda_{K\alpha} = 1,79$ nm. Da das Diffraktometer nicht mit einem Monochromator zum Ausfiltern nur einer Wellenlänge ausgerüstet ist, werden an hochintensiven Reflexen (wie z. B. den Substratreflexen) auch Reflexe beobachtet, die auf die Co K_{β} -Strahlung mit $\lambda_{K\beta} = 1,62$ nm zurückzuführen ist. Diese K_{β} -Reflexe haben eine 1000fach geringere Intensität verglichen mit den K_{α} -Reflexe. Die Messungen wurden in der sogenannten Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Diese erlaubt eine sehr genaue Messung der Netzebenenabstände in der Richtung parallel zur Substratnormalen. Die Intensität der Reflexe wird sowohl von den Struktur- und Formfaktoren der Phase als auch von der Korngröße und von Schichtspannungen beeinflusst. Da nicht alle Einflüsse erfasst werden können, wird in dieser Arbeit auf die quantitative Auswertung der Reflexintensitäten weitgehend verzichtet. Ein Problem bei der Phasenbestimmung in Schichten ergibt sich daraus, dass die Phasen meist texturiert aufwachsen. Aus diesem Grund ist nur ein Bruchteil der Reflexe der Phase im Diffraktogramm sichtbar und somit eine Phasenbestimmung erschwert.

Die Texturuntersuchungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer durchgeführt und in der stereographischen Projektion dargestellt und ausgewertet. Bei dieser Messung wird die Reflexionsbedingung (3.1) für einen bestimmten Reflex eingestellt und untersucht, unter welcher Verkipfung aus der Substratnormalen heraus dieser Reflex vorliegt. Mit der bekannten Kristallstruktur der Phase können Aussagen über die Orientierung der Gitterzellen getroffen werden.

Beide Meßmethoden haben eine Informationstiefe von etwa 1 μm . Dies ist insbesondere wichtig für die Interpretation der Texturmessungen. Ändert sich die Textur der aufwachsenden Schicht, so kann mit den hier angewandten Röntgenmethoden nicht festgestellt werden, welche Orientierung an der Schichtoberfläche vorliegt. Ebenso kann nicht unterschieden werden, ob eine Phase homogen in der Schicht verteilt ist oder nur an einer Grenzfläche vorliegt.

3.4 Mikrostrukturuntersuchungsmethoden

Zur Untersuchung der Mikrostruktur wurde ein Atomkraftmikroskop (AFM) benutzt. Dabei wird mit einer Spitze ein Probenbereich abgerastert und die Oberflächentopographie gemessen. Mit dem in dieser Arbeit benutzten Nanoscope IIIa der Firma "digital instruments" wurde der "tapping mode" benutzt. Der Cantilever mit der Spitze wird nahe seiner Eigenfrequenz angeregt. Wirkt auf die Spitze des Cantilevers eine ortsabhängige Kraft, d.h. befindet sich die Spitze in einem Kraftgradienten, ändert sich die effektive Federkonstante und somit die Eigenfrequenz des Cantilevers [Wiesendanger 1992]. Die Ursache des Kraftgradienten liegt beim AFM in der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Atomen der Probe und der Spitze. Die Verschiebung der Eigenfrequenz führt zu einer Veränderung der Amplitude bei der Frequenz, mit der der Cantilever angeregt wird. Diese Amplitudenänderung wird mit Hilfe eines Laserstrahls gemessen, der von der Rückseite des Cantilevers auf einen positionsempfindlichen Detektor reflektiert wird. Durch die Veränderung der z-Position des Cantilevers wird die Amplitudenänderung korrigiert und die Höheninformation gewonnen. Bei einer Rasterung über die Probe wird in Abhän-

gigkeit von der x- und der y-Koordinate die Höheninformation erfasst und zur Abbildung der Topographie benutzt. Als Rauigkeitswert für die Oberfläche wird der rms-Wert angegeben:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (3.2)$$

wobei Z_i die gemessenen Höhenwerte, \bar{Z} der Mittelwert aller Z_i und N die Anzahl der Messungen sind.

Für die Abbildung der magnetischen Domänen wurde ein Magnetkraftmikroskop (MFM) eingesetzt. Das Funktionsprinzip des MFM ist dem des AFM ähnlich. Die Spitze ist im Fall des MFM magnetisch und die Ursache des Kraftgradienten sind die Streufelder von der Oberfläche der Probe [Wiesendanger 1992]. Um eine Abbildung zu erhalten, wird die Stärke der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe in Abhängigkeit von der x- und y-Position der Spitze aufgezeichnet. Da der Kraftgradient sich mit dem Abstand von der Probe ändern, muss die Spitze in konstanter Entfernung von der Probenoberfläche bewegt werden. Aus diesem Grund wird in dem genutzten Gerät mit der magnetischen Spitze zuerst entlang einer Linie die Topographie aufgenommen (kurz oberhalb der Probe sind die van-der-Waals-Kräfte deutlich stärker als die magnetische Wechselwirkung) und danach wird für die MFM-Messung in einer konstanten Entfernung über der Probe die Topographie nachgefahren. Da mit dem MFM nicht Domänen oder Domänenwände sondern die Stärke der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe abgebildet wird, ist in vielen Fällen die Interpretation von MFM-Aufnahmen schwierig. Weiter verkompliziert wird die Interpretation, falls die Schicht die Magnetisierung der Spitze verändert. Aus diesem Grund wurde jede MFM-Messung zweimal mit umgekehrter Magnetisierung der Spitze durchgeführt und es wurden nur Aufnahmen verwendet, bei denen sich der Kontrast der MFM-Aufnahmen umgedreht hat. Die Messungen mit dem MFM wurden von Dr. V. Neu durchgeführt.

3.5 Magnetische Charakterisierungsmethoden

Die Messung der magnetischen Eigenschaften wurde in einem SQUID MMPS-5S von Quantum Design durchgeführt, in dem Magnetfelder bis maximal 4,8 T angelegt werden können. Obwohl SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) die Abkürzung für das Detektorsystem ist, wird die Bezeichnung hier für das gesamte System verwandt.

Das Detektorsystem des SQUIDs basiert auf der Eigenschaft supraleitender Ringe, dass der magnetische Fluss im Inneren des Ringes quantisiert ist. Über Josephson-Kontakte induziert jede Änderung des magnetischen Flusses im Ring einen Suprastrom, der nachgewiesen werden kann. Mit dem bekannten Flächeninhalt des Ringes können somit sehr kleine Änderungen des Magnetfeldes gemessen werden. Im SQUID wird nicht die Magnetisierung gemessen, sondern das Streufeld, das von einer magnetischen Probe ausgeht. Da mit einem SQUID nur Änderungen des magnetischen Flusses nachgewiesen werden können, muss die Probe während einer Messung durch das Detektorsystem bewegt werden. An das so erhaltene, ortsabhängige Signal wird die bekannte Funktion eines magnetischen Dipols angefügt mit dem magnetischen Moment des

Dipols als freiem Parameter. Dieser Wert wird mit dem magnetischen Moment der Probe identifiziert. Die Messauflösung des SQUIDs ist kleiner als ein Flussquantum Φ_0 , und somit ist die Messgenauigkeit des SQUIDs größer als die anderer Messsysteme. Da für jede Messung die Probe durch das Detektorsystem bewegt werden muss, müssen in dieser Zeit andere Parameter wie angelegtes Magnetfeld und Temperatur konstant gehalten werden. Das Messsignal des SQUIDs ist das magnetische Moment μ mit der Einheit emu (electromagnetic unit). Bei bekannten Volumen der Schicht $V_{Schicht}$ in cm^3 kann diese Größe in die Polarisierung J mit der Einheit Tesla umgerechnet werden:

$$J = \frac{4\pi}{10000} \cdot \frac{\mu}{V_{Schicht}} \quad (3.3)$$

4 Wachstumsuntersuchungen von Nd-Fe-B-Schichten

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zum Wachstum und zur Langzeitstabilität von laserdeponierten Nd-Fe-B-Schichten dargestellt. Wie in Kapitel 2.2 ausgeführt wurde, ist die Substrattemperatur für Phasenbildung und Morphologie der Schicht von entscheidender Bedeutung. Andere Parameter des Depositionsprozesses wurden zunächst konstant gehalten. Die Schichten wurden mit einem Überschuss an Nd und B abgeschieden, um die Bildung weichmagnetischer Phasen zu verhindern. Eine Neodymkonzentrationsserie wird in Kapitel 6 vorgestellt. Als Substrate wurden einkristallines MgO(100) und Al₂O₃(0001) benutzt. Vor der Deposition der Nd-Fe-B-Schicht wurde ein metallischer Buffer, entweder Chrom oder Tantal, abgeschieden. In den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels werden Wachstum, Mikrostruktur und magnetische Eigenschaften der Nd-Fe-B-Schichten diskutiert, die auf diesen Buffer abgeschieden wurden. Im dritten Abschnitt werden die Oxidation und der Einfluss der Oxidation auf die deponierten Schichten untersucht.

4.1 Schichtwachstum auf dem Chrombuffer

Der Chrombuffer, der auf Al₂O₃(0001) deponiert wurde, wächst abhängig von der Depositionstemperatur in unterschiedlichen Orientierungen und Morphologien auf (Abb. 4.1 (a)). Die bei Raumtemperatur abgeschiedenen Chromschichten wachsen mit einer glatten Oberfläche und, wie eine Texturmessung zeigt, epitaktisch auf. Die Auswertung der beobachteten Texturen ergibt die Orientierungsbeziehung $(110)\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{Cr}} \parallel (0001)\langle 10\cdot0 \rangle_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe der Polfigur folgt eine mittlere Verkippung der (220) Ebenennormalen um 3° und eine mittlere Verdrehung um die Ebenennormale von 9°. Die (110) Orientierung ist die Orientierung, bei der die dichtest gepackte Ebene des Chroms an der Oberfläche liegt. Daher wird diese Orientierung auch für krz Metalle wie Cr erwartet. Da allerdings eine Textur in der Ebene vorliegt, ist der Einfluss des Substrates für das Schichtwachstum nicht vernachlässigbar.

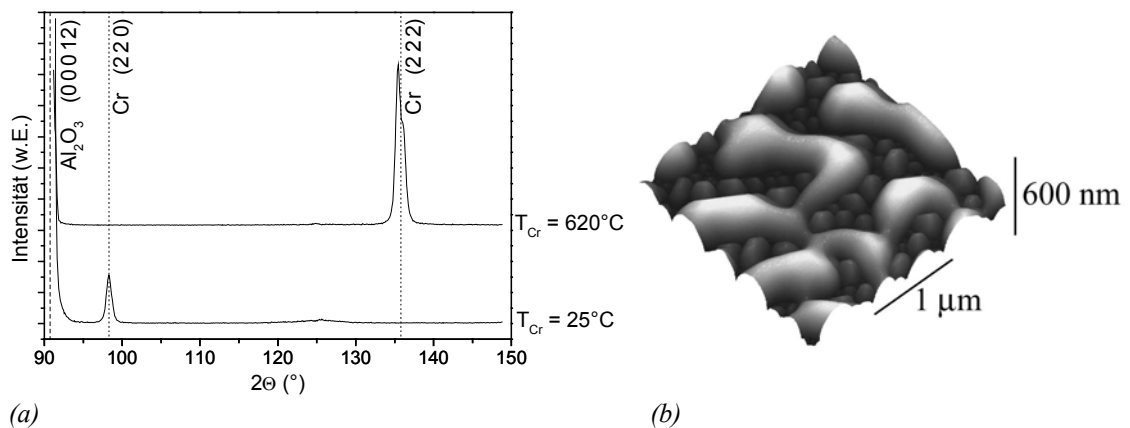


Abbildung 4.1. (a) Diffraktogramme des bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf Al₂O₃ deponierten Chrombuffers. Dieses Diffraktogramm wurde mit CuK_α-Strahlung gemessen. (b) AFM-Aufnahme der bei 620 °C deponierten Chromschicht mit einer nominellen Dicke von 100 nm.

Die Schichten, die bei 620 °C abgeschieden wurden, wachsen anders orientiert aber ebenfalls epitaktisch auf (Abb. 4.1 (a)). Die Orientierungsbeziehung, die aus einer Texturmessung erhalten wurde, lautet $(111)\langle 2\bar{1}\bar{1}\rangle\text{Cr}\parallel(0001)\langle 10.0\rangle\text{Al}_2\text{O}_3$. In der (111) Orientierung wächst das Chrom in einer Orientierung auf, die der hexagonalen Ordnung der (0001) Ebene des Al_2O_3 aufgrund der gleichen sechszähligen Oberflächensymmetrie sehr ähnlich ist. Damit dürfte die geänderte Textur allein durch diese epitaktische Orientierungsbeziehung bevorzugt werden. Wegen des epitaktischen Wachstums sind die Halbwertsbreiten für die Verkippung ($1,6^\circ$) und die Verdrehung ($1,1^\circ$) sehr klein. Die Morphologie der Schichten zeigt Mäander koaleszierter Körner mit einer großen Zahl einzeln stehender Körner (Abb. 4.1 (b)). Wegen dieser Morphologie weist die Schicht eine große Rauigkeit mit einer Höhenskala über 600 nm bei einer deponierten nominellen Schichtdicke von etwa 100 nm auf.

4.1.1 Phasenbildung und Mikrostruktur von Nd-Fe-B-Schichten auf Chrombuffern

Aufgrund der rauen Topologie der Chromschichten, die bei hohen Temperaturen abgeschieden wurden, variiert die Dicke der Schicht über mehrere 100 nm. Da für eine Bufferschicht eine gleichmäßige Dicke eine Voraussetzung für identische Wachstumsbedingungen der aufzuwachsenden Schicht ist, wurde für die Mehrzahl der Untersuchungen zum Wachstum von Nd-Fe-B-Schichten der bei Raumtemperatur abgeschiedene Chrombuffer benutzt. Für einige ergänzende Experimente zum Einfluss der geänderten Mikrostruktur und Textur, auf die später eingegangen wird, wurden Schichten auch auf dem rauen Chrombuffer deponiert. Der bei Raumtemperatur deponiert Chrombuffer wurde sofort nach der Deposition mit einer Heizrate von 1 K/s auf die Depositionstemperatur der Nd-Fe-B-Schicht geheizt und dort zur Einstellung stabiler thermischer Bedingungen 10 min gehalten, bevor die Deposition der Nd-Fe-B-Schicht gestartet wurde. Abbildung 4.2 zeigt eine Serie von Diffraktogrammen von Schichten, die bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen abgeschieden wurden. Bei einer Depositionstemperatur von 500 °C

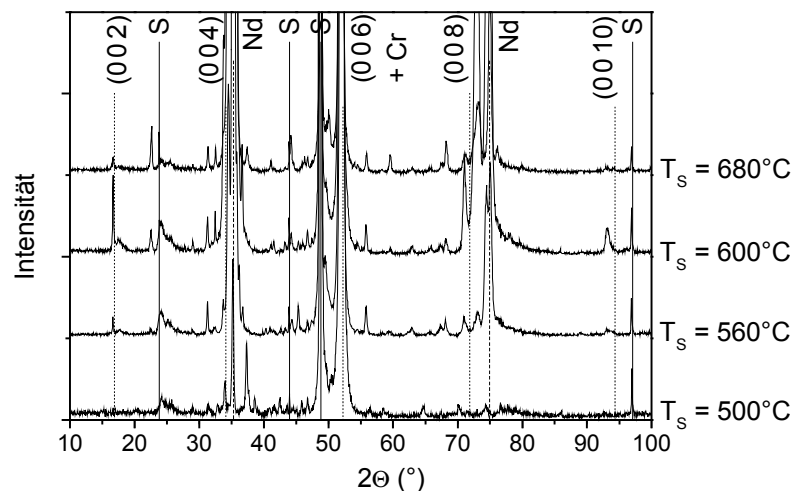


Abbildung 4.2. Röntgendiffraktogramme der auf Al_2O_3 deponierten Nd-Fe-B-Schichten bei verschiedenen Depositionstemperaturen. Eingezeichnet sind die Substratreflexe S (durchgezogene Linie), die (001) Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Phase (gepunktete Linie) sowie die Nd (004) und (008) Reflexe (gestrichelt). Der (110) Reflex des Cr-Buffers überlagert den (006) Reflex von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

sind neben den Substratreflexen und dem (110) Reflex des Chrombuffers die (004) und (008) Reflexe des Neodyms und der (004) Reflex der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase zu erkennen. Weitere (00 l) Reflexe von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sind entweder durch Reflexe anderer Phasen überlagert oder nicht intensiv genug, um beobachtet zu werden. Da neben diesen Reflexen noch weitere Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase beobachtet werden, liegt die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase nicht vollständig texturiert vor. Da α -Eisen die identische Gitterstruktur wie Chrom und eine nur gering abweichende Gitterkonstante hat, überlagern sich die Reflexe von α -Eisen und Chrom. Es kann daher mit dem Diffraktogramm nicht ausgeschlossen werden, dass die Schicht α -Eisen enthält. Weiterhin sind Reflexe zu beobachten, die der $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ -Phase zugeordnet werden können. Allerdings zeigt das Diffraktogramm weitere Reflexe, die nicht mit den erwähnten Phasen indiziert werden können.

Mit höherer Depositionstemperatur bis 600 °C werden die (00 l) Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase intensiver. Da andere Reflexe, die ebenfalls der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase zugeordnet werden können, nicht in gleichem Maß intensiver werden, deutet dies auf eine Verbesserung der c-Achsen-Textur hin. Ebenso wie die (00 l) Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase werden die (004) und (008) Reflexe des Nd mit steigender Depositionstemperatur intensiver. Dies deutet auf das Entstehen größerer Nd-Körner hin. Weiterhin werden ab einer Depositionstemperatur von 560 °C $\text{Nd}_2\text{O}_3(002)$ und $\text{Nd}_2\text{O}_3(101)$ sichtbar, die bei höherer Depositionstemperatur an Intensität zunehmen. Da alle Schichten unter identischen Bedingungen im Ultrahochvakuum deponiert wurden, erscheint eine Erklärung der mit der Depositionstemperatur stark zunehmenden Oxidation durch noch im Vakuum vorhandenen Restsauerstoff unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist ein zunehmendes Versagen des Chrombuffers als Oxidationsbarriere, wodurch mit steigender Depositionstemperatur zunehmend Sauerstoff aus dem oxidischen Substrat in die Schicht diffundieren kann. Bei einer Depositionstemperatur oberhalb von 600 °C nimmt die Intensität der (00 l) Reflexe von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ wieder ab. Auffällig ist die starke Zunahme der Intensität des Reflexes bei 22,5°, der allerdings keiner Phase zweifelsfrei zugeordnet werden konnte.

Schichten, bei denen sowohl der Chrombuffer als auch die Nd-Fe-B-Schicht bei hohen Temperaturen abgeschieden wurden, sind ebenfalls mehrphasig. Abbildung 4.3 (a) zeigt das Diffraktogramm einer bei 620 °C deponierten Schicht. Da der Chrombuffer in (111) Orientierung aufwächst, ist der intensive Chrom(110) Reflex nicht mehr im Diffraktogramm vertreten. Wegen des im krz Gitter verbotenen (111) Reflexes, ist der erste sichtbare Reflex des Chrombuffers der (222) Reflex. Dieser Reflex kann aufgrund des kleinen Netzebenenabstandes mit der hier verwendeten CoK_α -Strahlung (für diesen Fall gilt: $2d_{222} \leq \lambda$) nicht gemessen werden, weswegen das Diffraktogramm keinen Reflex des Chrombuffers aufweist. Falls in der Schicht α -Eisen vorläge, würde der (110) Reflex des α -Eisen den (006) Reflex des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ überlagern. Somit kann auch in diesem Fall nicht ausgeschlossen werden, dass die Schicht α -Eisen enthält. Neben den (00 l) Reflexen der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase können weitere Reflexe elementaren Nd, Nd_2O_3 und dem Substrat zugeordnet werden. Wiederum können nicht alle Reflexe durch diese Phasen indiziert werden, so dass auch diese Schichten Fremdphasen aufweisen.

Eine von Hr. Bauer angefertigte TEM-Querschnittsaufnahme (Abb. 4.3 (b)) einer bei 530 °C deponierten Schicht zeigt die Schichtabfolge Substrat – Cr-Buffererschicht – Nd-Fe-B-Schicht – Cr-Deckschicht. Auf dieser Aufnahme erscheint der Chrombuffer als glatte Schicht. Dies ist nicht im Widerspruch zur AFM-Aufnahme (Abb. 4.1 (b)), da letztere an einer Schicht gemessen

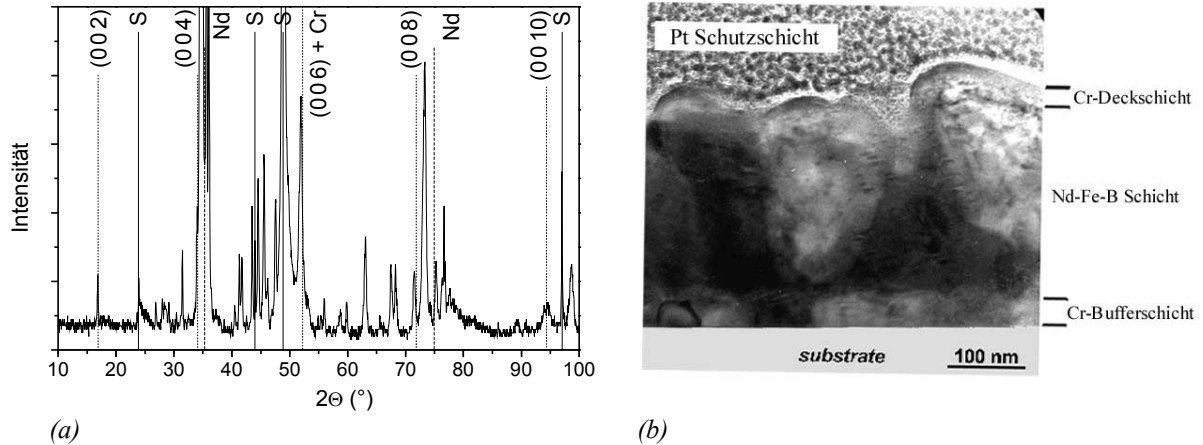


Abbildung 4.3. (a) Diffraktogramm einer Schicht, bei der Cr-Buffer und Nd-Fe-B bei 620°C abgeschieden wurden. Analog zu Abbildung 4.2 sind die Positionen der (00l)-Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Phase, der (004)- und (008)-Reflexe des Nd und der Substratreflexe (S) eingezeichnet; (b) TEM-Bild einer bei 530°C deponierten Probe. Die Platin-Schutzschicht wurde nach der Schichtdeposition im Rahmen der TEM-Probenpräparation aufgedampft.

wurde, die bei einer deutlich höheren Depositionstemperatur deponiert wurde. In der Nd-Fe-B-Schicht sind Körner mit einer Ausdehnung von mehr als 100 nm zu erkennen. Diese Körner werden nach der Keimbildung am Buffer mit zunehmendem Wachstum größer und überwachsen dabei benachbarte Körner. Die Cr-Deckschicht dient zum Schutz der Nd-Fe-B-Schicht. Die gesamte Schicht weist mit bis zu 100 nm Höhendifferenz eine große Rauigkeit auf.

4.1.2 Magnetische Eigenschaften der Schichten auf Chrombuffern

Die auf dem Chrombuffer deponierten Schichten wurden magnetisch durch Messung von zwei Hysteresen mit dem angelegten Magnetfeld parallel und senkrecht zur Schichtnormalen charakterisiert. Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft die Messungen an zwei Schichten, die bei 500 °C bzw.

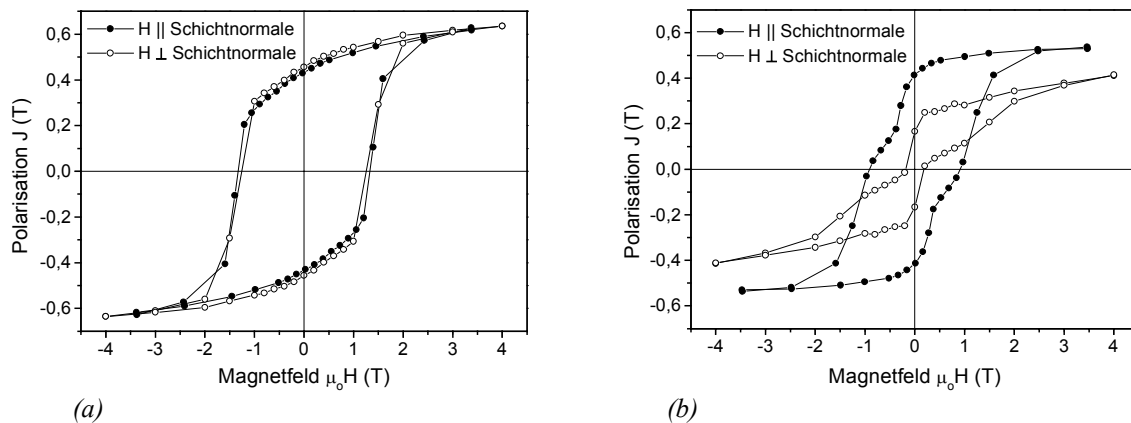


Abbildung 4.4. (a) Hysteresemessungen von 300 nm dicken Schichten, die bei einer Depositionstemperatur von (a) 500°C und (b) 600°C deponiert wurden. Die Messungen erfolgten parallel zur Schichtnormalen und senkrecht zur Schichtnormalen. Die parallel zur Schichtnormalen gemessenen Hysteresen wurden mit dem Entmagnetisierungsfaktor $N=1$ entschert.

600 °C Substrattemperatur deponiert wurden. In beiden Fällen ist der Chrombuffer zuvor bei Raumtemperatur abgeschieden worden. Die Hysteresen in die beiden verschiedenen Richtungen fallen bei der bei 500 °C deponierten Schicht aufeinander (Abb. 4.4 (a)). Somit ist diese magnetisch isotrop. Das Koerzitivfeld liegt bei 1,3 T. Wie aus der Messung zu erkennen ist, wurde die Sättigung der Probe nicht erreicht. Daher kann das Remanenz- zu Sättigungsverhältnis nicht exakt bestimmt werden. Aus diesem Grund wird zur Quantifizierung der magnetischen Textur das Verhältnis zwischen der remanenten Polarisation der Messungen senkrecht und parallel zur Schichtnormalen benutzt. Für den isotropen Fall ist dieses Verhältnis 1, für den Fall einer vollständigen Textur in Richtung der Substratnormalen ist es 0.

Die bei einer Substrattemperatur von 600 °C deponierte Schicht zeigt ein anisotropes magnetisches Verhalten (Abb. 4.4 (b)). Das Remanenzverhältnis beträgt etwa 0,4. Ebenso wie die Remanenz ist auch das Koerzitivfeld für die Richtung parallel zur Schichtnormalen mit 0,9 T größer als das in der Schichtebene gemessene Koerzitivfeld. In beiden Richtungen ist ein Abknicken der Kurve zu beobachten. Dies kann von einer weichmagnetischen Phase oder von einem Anteil leicht schaltender und isotrop verteilter $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner verursacht werden. Dieser Knick in den Hysteresemessungen ist bei allen Schichten zu beobachten, die bei Temperaturen oberhalb von 560 °C deponiert wurden. Zur Charakterisierung der Hysteresen wurden neben der Koerzitivität in Richtung parallel zur Schichtnormalen das Remanenzverhältnis benutzt (Abb. 4.5). Es ist eine deutliche Abnahme des Koerzitivfeldes mit ansteigender Depositionstemperatur zu erkennen. Gleichzeitig nimmt das Remanenzverhältnis von 1 (= isotrop) auf 0,4 ab, d.h. diese Schichten sind mit zunehmender Temperatur besser texturiert. In diesen Auftragungen ist der Knick der Hysteresemessungen nicht erfasst.

Wird sowohl der Chrombuffer als auch die Nd-Fe-B-Schicht bei hoher Temperatur deponiert, so weisen die Schichten ähnliche Eigenschaften wie die Schichten auf, die auf den bei Raumtemperatur abgeschiedenen Buffer deponiert wurden (Abb. 4.6). Das Koerzitivfeld in paralleler Richtung zur Substratnormalen ist mit 1,2 T etwas höher als das Koerzitivfeld von Schichten, bei denen nur die Nd-Fe-B-Schicht bei hoher Temperatur deponiert wurde. Das Remanenzverhältnis ist mit 0,45 nahezu identisch. Ebenso wird in beiden Schichten der Knick in den Hysteresemes-

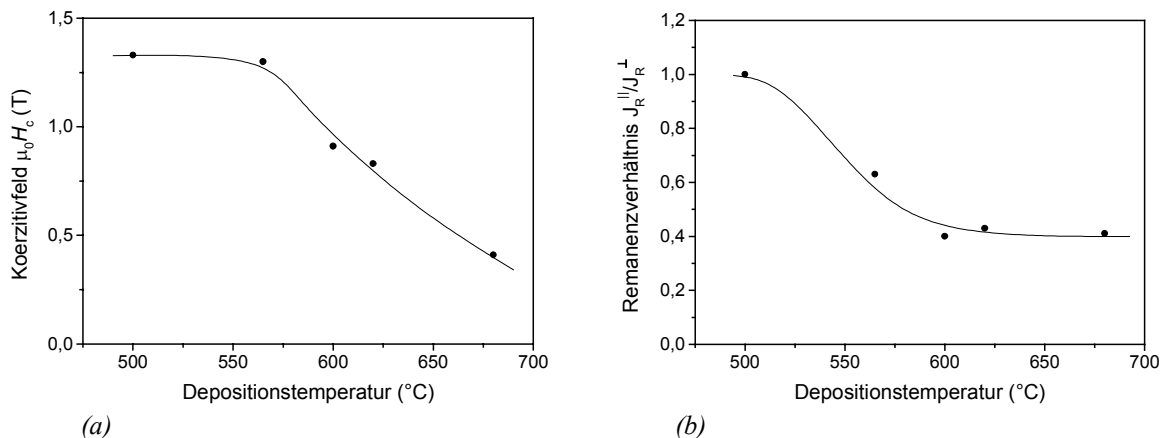


Abbildung 4.5. Koerzitivfeld der Messungen parallel zur Schichtnormalen (a) und Remanenzverhältnis zwischen den Messungen parallel und senkrecht zur Schichtnormalen (b) der bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen abgeschiedenen Nd-Fe-B-Schichten

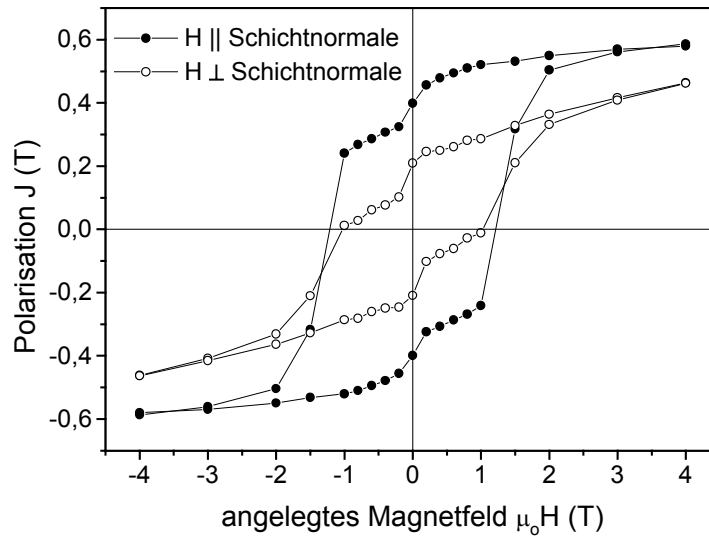


Abbildung 4.6. Hysteresemessungen einer 300 nm dicken Schicht, bei der sowohl der Chrombuffer als auch die Nd-Fe-B-Schicht bei 620 °C deponiert wurden. Die Hysteresen wurde nicht entsichert.

sungen beobachtet. Obwohl der Chrombuffer eine andere Mikrostruktur und Orientierung hat, sind die magnetischen Eigenschaften der darauf abgeschiedenen Nd-Fe-B-Schichten ähnlich.

4.1.3 Stöchiometrieuntersuchungen

Zur Untersuchung der Schichtzusammensetzung wurden XPS-Messungen an ausgewählten Schichten durchgeführt (Abb. 4.7). Wie die Messung zeigt, sind die einzelnen Schichten Chrom-

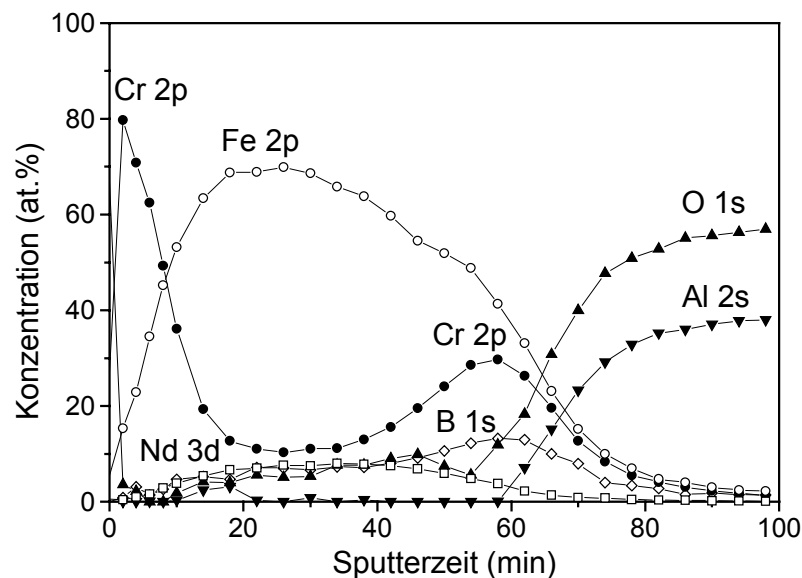


Abbildung 4.7. XPS-Messung einer bei 600 °C deponierten Schicht mit dem Schichtaufbau Al_2O_3 Substrat, Chrombuffer (100 nm), Nd-Fe-B-Schicht (300 nm) und Chromdeckschicht (50 nm). Das Tiefenprofil beginnt an der Oberfläche und endet im Substrat. Gekennzeichnet sind neben den Elementen das zur Messung benutzte Elektronenniveau. Offene Symbole wurden für Eisen (Kreise), Neodym (Quadrate) und Bor (Rauten) benutzt.

buffer, Nd-Fe-B-Schicht und Chromdeckschicht nicht scharf voneinander getrennt, sondern zeigen eine diffuse Grenzfläche. Ursache dieser breiten Grenzfläche könnten einerseits eine Interdiffusion benachbarter Schichten und andererseits die Rauigkeit der Schichten sein (dadurch würde zur selben Zeit Material aus verschiedenen Schichten gemessen). Unabhängig davon wird Chrom in der gesamten Schicht, insbesondere auch in der Nd-Fe-B-Schicht, nachgewiesen. Neben Chrom wird auch Sauerstoff in der gesamten Schicht nachgewiesen. Das Sauerstoffsignal ist am Anfang der Messung, also an der Oberfläche der Schicht, klein und nimmt mit zunehmender Eindringtiefe zu. Dies zeigt, dass der Sauerstoff aus dem Substrat durch den Chrombuffer hindurch in die Nd-Fe-B-Schicht eindiffundiert. Die einzige Ausnahme der kontinuierlichen Zunahme besteht am Ort des Chrombuffers. Allerdings sinkt das Signal nicht auf Null ab, d.h. der Chrombuffer kann die Sauerstoffdiffusion nicht verhindern.

4.1.4 Diskussion: Schichten auf Chrombuffern

Eine Möglichkeit, die Oxidation der Nd-Fe-B-Schicht mit Sauerstoff aus dem Substrat zu verhindern, ist, ein Buffermaterial zu verwenden, das eine stabile Oxidationsschicht bildet. Als stabil wird hier eine Oxidationsschicht bezeichnet, die eine weitere Sauerstoffdiffusion verhindert, so dass der Buffer nicht vollständig oxidiert. Ein derartiges Verhalten zeigen Chrom und die Chromoxide. Aus diesem Grund wird Chrom häufig als Buffermaterial für leicht oxidierende Schichten auf sauerstoffhaltigen Substraten verwendet.

Der die Oxidation der Schicht verursachende Sauerstoff kommt aus dem Substrat, wie die XPS-Messungen gezeigt haben. Für das Versagen des Buffers sind die Wechselwirkungen zwischen Chrom und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ von Bedeutung. Untersuchungen an Legierungen, bei denen bis zu 16 at.% Eisen durch Chrom ersetzt wurde [Rodewald 1988, Szymura 1991], ergaben, dass das Chrom auf die Eisenplätze der 2-14-1 Phase substituiert wird. Dies führt zu einer stetigen Abnahme der Sättigungsmagnetisierung. Weiterhin wurden Änderungen der Mikrostruktur, wie die Bildung neuer Phasen ($\text{Nd}(\text{Fe},\text{Cr})_4\text{B}_4$ und $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Cr})_2$), beobachtet. Diese Phasen könnten für die in den Diffraktogrammen beobachteten und nicht identifizierten Reflexe verantwortlich sein. Aus diesen Untersuchungen folgt für die deponierten Schichten, dass der Chrombuffer gegenüber $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nicht stabil ist und bei höheren Temperaturen nicht mehr als Diffusionsbarriere für den Sauerstoff dienen kann.

Der in den Hysteresemessungen beobachtete Knick kann sowohl durch eine weichmagnetische Phase als auch durch isotrop verteilte und leicht umzumagnetisierende $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner verursacht werden. Diese Körner sollten jedoch im Diffraktogramm durch intensitätsstarke Reflexe beobachtbar sein. Ebenso müssten die Reflexe unabhängig von der Depositionstemperatur in jedem Diffraktogramm vertreten sein. Da dies nicht beobachtet wurde, ist eine weichmagnetische Phase als Ursache des Knicks wahrscheinlich. Der Knick in den Magnetisierungskurven wird bei Schichten sichtbar, die oberhalb von 560 °C deponiert wurden. Dies ist auch die Temperatur, ab der Nd_2O_3 im Diffraktogramm identifiziert werden kann. Allerdings ist Nd_2O_3 nicht ferromagnetisch, d.h. Nd_2O_3 kann nicht für die weichmagnetische Schulter in den Hysteresemessungen verantwortlich sein. Dennoch zeigt die Koinzidenz des Versagens des Chrombuffers und der Bildung von weichmagnetischen Phasen, dass das Schichtwachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ gestört

wird. So ist neben der Oxidation von Neodym auch die Bildung nicht identifizierter Phasen zu beobachten. Trotz der Störung des Wachstums von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bildet sich eine c-Achsen-Textur heraus, d.h. die Körner sind nicht mehr isotrop orientiert, sondern bevorzugt in Richtung der Substratnormalen. Wegen des weichmagnetischen Anteils in den Hysteresen lässt sich keine quantitative Aussage über den Grad der Textur des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Anteils in der Schicht treffen.

An Schichten, bei denen sowohl der Chrombuffer als auch die Nd-Fe-B-Schicht bei hohen Temperaturen deponiert wurden, sind qualitativ ähnliche Resultate gefunden worden. Für hartmagnetische Schichten kann ein rauer Buffer Vorteile gegenüber einem glatten Buffer haben, wenn dadurch $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner räumlich voneinander getrennt werden und somit magnetisch entkoppelt sind. Allerdings ist der Unterschied in den Hysteresen zwischen den auf unterschiedlichen Buffermorphologien abgeschiedenen Schichten nur gering. Auch komplett bei hohen Temperaturen deponierte Schichten zeigen Fremdphasen und weichmagnetische Schultern. Bei diesen Schichten wurde ebenfalls eine Textur gefunden mit einem Texturgrad, der sich kaum von den andersartig deponierten Schichten unterscheidet. Da in den beiden Fällen der Chrombuffer eine unterschiedliche Orientierung aufweist, sollte hier ein mögliches epitaktisches Wachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auf Chrom keine Rolle spielen. Vielmehr legt die TEM-Aufnahme nahe, dass die Textur durch einen selektiven Wachstumsprozess gebildet wird, in dessen Verlauf die Körner mit der c-Achse parallel zur Substratnormalen schneller wachsen als anders orientierte Körner. Dieser Wachstumsprozess kann aufgrund der verbesserten Diffusion bei höheren Temperaturen die Verbesserung der magnetischen Textur erklären. In den hier untersuchten Schichten wurde eine vollständige Textur nicht erreicht. Es liegen immer noch fehlorientierte Körner vor. Auch können keine höheren Substrattemperaturen verwendet werden, da sich ein zunehmender Anteil an weichmagnetischen Phasen bildet.

4.2 Schichtwachstum auf dem Tantalbuffer

Für ein ungestörtes Wachstum der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner ist ein Buffermaterial notwendig, dass nicht oder nur in geringen Konzentrationen in die 2-14-1 Phase substituiert wird. Elemente, die diese Forderungen erfüllen, sind die 3d Elemente Ti und V, die 4d Elemente Zr, Nb und Mo und die 5d Elemente Ta und W [Burzo 1998]. Allerdings bilden viele dieser Elemente bei der Phasenbildungstemperatur von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ stabile Verbindungen mit Eisen und/oder Bor und sind daher als Buffer ungeeignet, da die Bildung dieser Phasen in Konkurrenz zur Phasenbildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ stehen würde. Eine Ausnahme bildet das Tantal, für das keine Bildung von Fremdphasen in Nd-Fe-B-Legierungen beobachtet wurde. Aus diesem Grund wird eine scharfe Grenzfläche ohne Interdiffusion zwischen Ta und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ erwartet. Abbildung 4.8 zeigt eine XPS-Messung an einer Schicht, die auf einem Tantalbuffer abgeschieden wurde. Der Schichtaufbau Al_2O_3 -Substrat / Tantalbuffer / Nd-Fe-B-Schicht / Chromdeckschicht spiegelt sich deutlich in der Messung wider, d.h. die Interdiffusionsbereiche sind klein. Dies fällt besonders im Vergleich zu der XPS-Messung der Schicht auf dem Chrombuffer in Abbildung 4.7 auf. Die verbreiterten, abgerundeten Flanken am Ende einer Teilschicht können auch durch die Schichtrauigkeit, die durch den Sputterabtrag noch zunimmt, verursacht werden. Die Konzentrationsangaben in der Schicht können durch präferentielles Sputtern, das häufig in komplexen Mehrkomponentensystemen

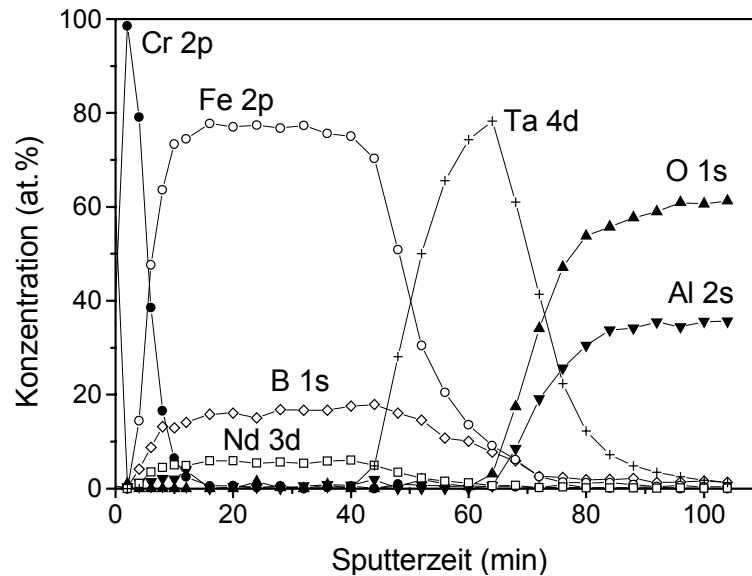


Abbildung 4.8. XPS-Messung einer bei 540 °C deponierten Schicht mit dem Schichtaufbau Al_2O_3 -Substrat / Tantalbuffer (100 nm) / Nd-Fe-B-Schicht (300 nm) / Chromdeckschicht (30 nm). Das Tiefensputtern beginnt an der Oberfläche und endet im Substrat. Gekennzeichnet sind neben den Elementen das zur Messung benutzte Elektronenniveau. Offene Symbole wurden für Eisen (Kreise), Neodym (Quadrate) und Bor (Rauten) benutzt.

beobachtet wird, verfälscht werden, so dass die absolute Zusammensetzung in diesen Messungen nicht der tatsächlichen Konzentration entsprechen muss.

4.2.1 Phasenbildung und Mikrostruktur von Nd-Fe-B-Schichten auf Tantalbuffern

Das krz Tantal wächst im gesamten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und der maximalen Depositionstemperatur von 700 °C sowohl auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ - als auch auf $\text{MgO}(100)$ -Substraten glatt und (110) orientiert auf. Nach Texturuntersuchungen ist das Wachstum des Tantals epitaktisch (Kapitel 5). Die Halbwertsbreite der Reflexe nimmt mit steigender Depositionstemperatur ab und beträgt bei hohen Depositionstemperaturen weniger als 2°. Bei den höchsten in dieser Arbeit untersuchten Depositionstemperaturen (oberhalb von 650 °C) wird neben dem krz Tantal auch die kfz Modifikation des Tantals beobachtet. Das kfz Tantal wächst (111) orientiert auf.

Abbildung 4.9 zeigt eine Serie von Diffraktogrammen, die an auf einem Tantalbuffer deponierten Schichten gemessen wurden. Schon bei einer Depositionstemperatur von 460 °C können (00l) Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase identifiziert werden. Neben Reflexen der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase, des Tantalbuffers und des Neodyms sind nur Reflexe geringer Intensität von Fremdphasen zu beobachten, d.h. es gibt nur geringe Anteile von Fremdphasen in der Schicht. Mit steigender Depositionstemperatur werden die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(00l)$ -Reflexe intensiver. Dies ist besonders deutlich am (002) Reflex zu beobachten. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite dieses Reflexes ab. Die Halbwertsbreite eines Reflexes wird sowohl von inneren Spannungen als auch von der Größe des kohärent streuenden Bereiches bestimmt. Aufgrund unterschiedlicher Winkelabhängigkeiten von θ ist allerdings bei kleinen Winkeln der Einfluss von inneren Spannungen auf die Halbwertsbrei-

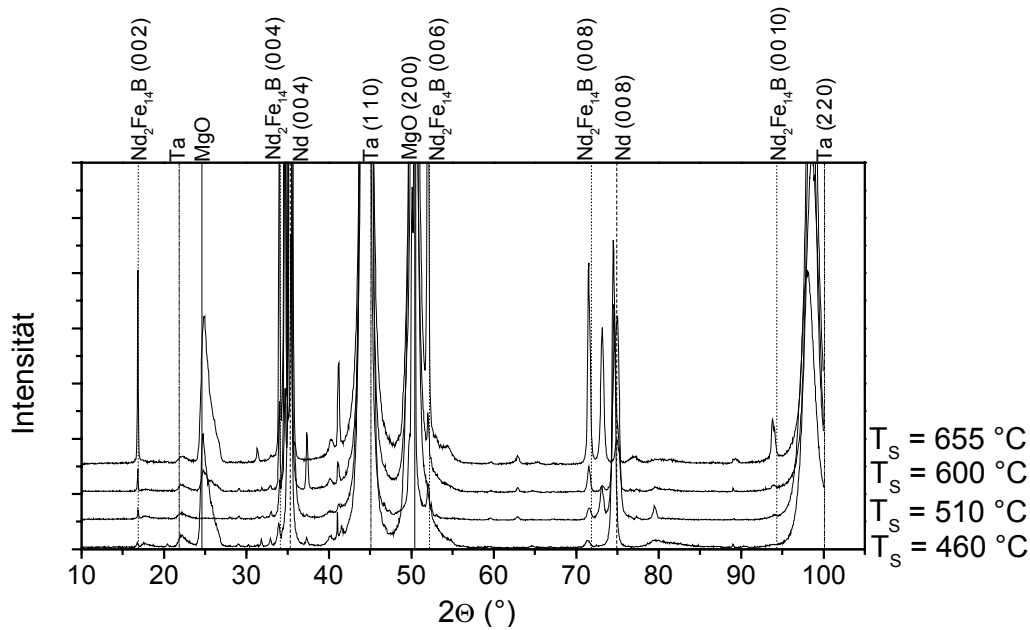


Abbildung 4.9. Röntgendiffraktogramme der auf MgO deponierten Nd-Fe-B-Schichten mit einem Tantalbuffer bei verschiedenen Depositionstemperaturen

te eines Reflexes vernachlässigbar. Somit folgt aus der Abnahme der Halbwertsbreite mit steigender Depositionstemperatur eine Vergrößerung des kohärent streuenden Bereiches. Diese Vergrößerung kann sowohl durch eine verbesserte langreichweitige Ordnung als auch durch größere Körner verursacht werden. Bei Depositionstemperaturen oberhalb von 600°C werden Reflexe sichtbar, die dem Nd_2O_3 zugeordnet werden können. Für diese Phase wurde keine Vorzugsorientierung gefunden. In den Schichten, die bei hohen Temperaturen deponiert wurden, wurde neben dem krz Ta auch ein zunehmender Phasenanteil von kfz Ta gefunden. Ebenfalls können einige Reflexe dem Ta_2O_5 zugeordnet werden.

Die AFM-Aufnahmen der Schichten (Abb. 4.10) zeigen stark unregelmäßige Strukturen. Die

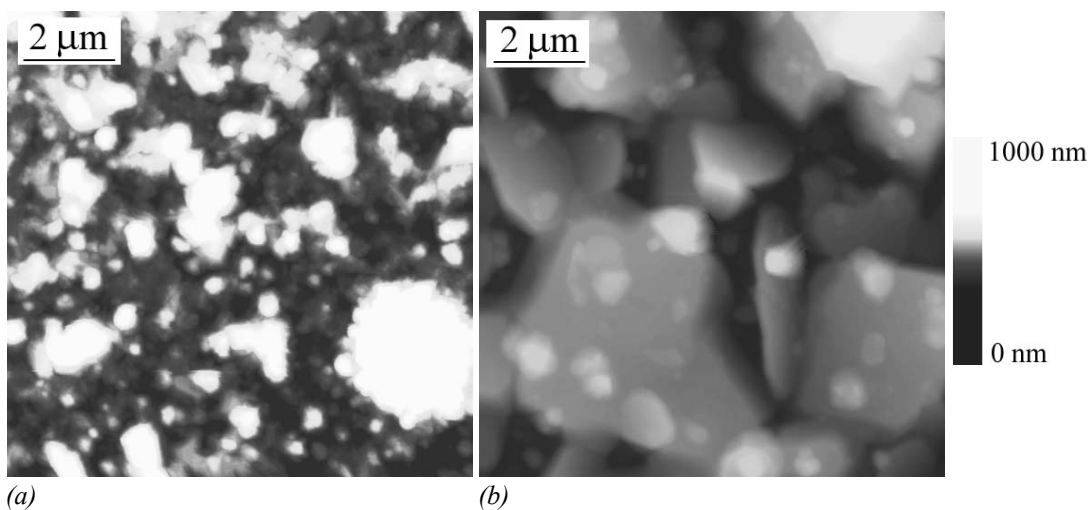


Abbildung 4.10. AFM-Aufnahmen von Schichten, die bei 510°C (a) und bei 655°C (b) deponiert wurden. Die Skala gilt für beide Aufnahmen.

Schichten sind weder bei tiefen noch bei hohen Depositionstemperaturen glatt. Sie zeigen unabhängig von ihrer Topologie Rauigkeiten mit mehreren 100 nm Höhendifferenz bei 300 nm nomineller Schichtdicke. Schichten, die bei tieferen Temperaturen um 500 °C abgeschieden wurden, zeigen 500 nm bis 1 µm große Körner auf einer geschlossenen Oberfläche. An unter ähnlichen Bedingungen deponierten Schichten wurden von Dr. V. Neu ein und dieselbe Stelle sowohl mit dem Sekundärelektronenmikroskop als auch mit dem MFM untersucht (Abb. 4.11). Auf der Sekundärelektronenaufnahme (Abb. 4.11 (a)) ist die Topologie der Schicht gut zu erkennen. Sie ist der aus Abbildung 4.10 (a) sehr ähnlich.

Die Abbildung 4.11 (b) zeigt eine Aufnahme, die mit dem Detektor für die rückgestreuten Elektronen aufgenommen wurde. Da die Anzahl der rückgestreuten Elektronen mit der mittleren Kernladungszahl des bestrahlten Objektes steigt, werden in diesem Kontrast Objekte mit einer großen Konzentration schwerer Elemente hell abgebildet. Man erkennt im Vergleich der beiden Aufnahmen, dass die unregelmäßig geformten Körner auf der Probenoberfläche (dies folgt aus der AFM-Aufnahme) eine große Konzentration schwerer Elemente, d.h. Tantal oder Neodym, enthalten müssen. Da diese Körner auf der Schichtoberfläche auftreten und die Tiefenprofilanalyse (Abb. 4.8) kein Tantal an der Schichtoberfläche zeigt, sind diese Körner sehr neodymreich. Diese Interpretation wird auch durch die Konzentrationsbestimmung mit dem EDX bestätigt. Für

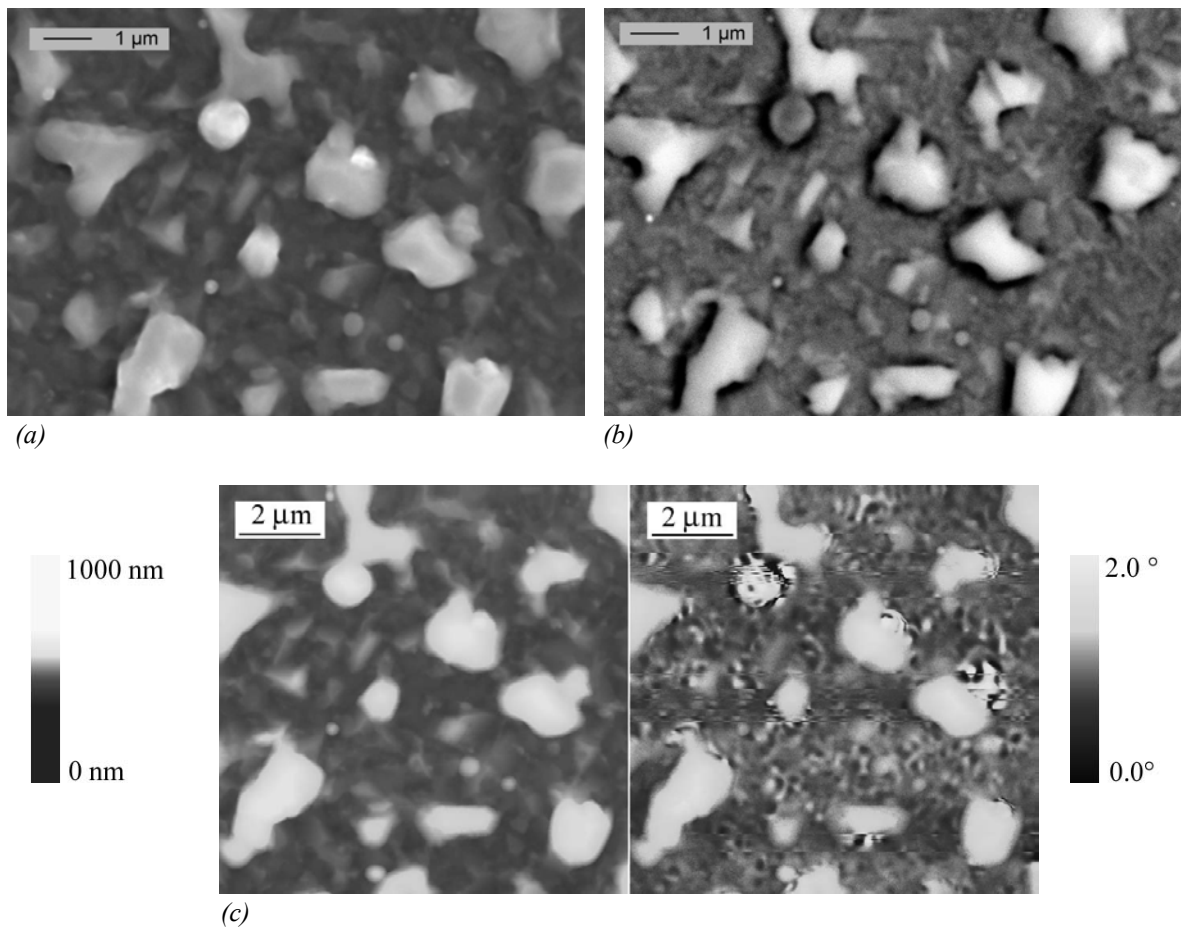


Abbildung 4.11. Sekundärelektronenaufnahme (a), Rückstreuelektronenaufnahme (b) und AFM- und MFM-Aufnahme (c) einer bei 540 °C deponierten Schicht. Die Skala der MFM-Aufnahme zeigt die Phasenverschiebung.

die darunterliegende Schicht wurde ein Nd/Fe-Verhältnis von 1/5 bestimmt, was nahe an dem erwarteten Verhältnis von 1/7 für die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase ist. Auffällig ist der Kontrastwechsel eines rundlichen Kornes von sehr hell im Sekundärelektronenbild nach dunkel im Rückstreuoelektronenbild. Dieses Korn ist ebenfalls ein $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Korn, das im Gegensatz zu den anderen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern auf der Schicht aufliegt und deswegen sehr deutlich in der Topographieabbildung zu sehen ist. Aufgrund der geringeren mittleren Kernladungszahl von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ im Vergleich zum Neodym erscheinen diese Körner wegen des geringeren Kernladungszahlkontrastes dunkler.

In der MFM-Aufnahme zeigen die großen neodymreichen Körner erwartungsgemäß keinen magnetischen Kontrast. Zwischen diesen Körnern wird ein leichter magnetischer Kontrast beobachtet, der von c-Achsen orientierte $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Körner verursacht wird. Die beobachteten Streifen- und Domänen sind typisch für hochanisotrope Verbindungen, wenn die leichte Achse senkrecht zur Oberfläche steht. Allerdings ist aufgrund der kleinen Korngröße, der unregelmäßigen Form der Körner und des direkten Kontaktes mehrerer Körner keine Analyse der Domänen eines einzelnen Kornes möglich. Der starke magnetische Kontrast, der auf der MFM-Aufnahme an einigen Stellen beobachtet wird, wird durch die aufliegenden $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner verursacht. Diese Körner zeigen sowohl einen stärkeren Phasenkontrast als auch eine größere Domänenbreite, was durch die größeren Abmessungen der Körner hervorgerufen wird. Auf den Zusammenhang zwischen Korngröße und Domänenwandbreite wird in Kapitel 5.2.2 näher eingegangen. Auch die MFM-Aufnahmen stützen die Interpretation, dass bei etwa 540 °C deponierte Schichten neodymreiche Körner auf kleineren $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern wachsen.

Die Schichten, die bei Depositionstemperaturen oberhalb von 600 °C abgeschieden wurden, zeigen eine komplett verschiedene Topologie (Abb. 4.10 (b)). Hier sind mehrere μm große und durch tiefe Gräben getrennte Körner zu beobachten. Die großen Körner sind teilweise $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern und teilweise sehr neodymreiche Körner. Bei diesen Schichten liegen die Neodymkörner nicht mehr auf, sondern neben den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern. Die Gräben zwischen den Körnern reichen teilweise durch die gesamte Schicht bis zum Tantalbuffer hinab, d.h. die Nd-Fe-B-Schicht bedeckt nicht mehr den gesamten Tantalbuffer.

Abbildung 4.12 zeigt Hysteresemessungen an den Schichten, von denen auch die AFM Aufnahmen in Abbildung 4.10 stammen. In keiner Messung ist ein Knick bei kleinen Magnetfeldern zu beobachten, wie er für einen weichmagnetischen Phasenanteil in der Schicht charakteristisch wäre. Die Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 500 °C deponiert wurde (Abb. 4.12 (a)), zeigt in der Messung parallel zur Substratnormalen einen monotonen und stetigen Abfall der Polarisation. Dieser Abfall kann durch Körner verursacht werden, deren c-Achse zur Substratnormalen verkippt ist. Diese fehlorientierten Körner verursachen auch in der Messung senkrecht zur Substratnormalen die Öffnung der Hystereseschleife. Der Anteil der fehlorientierten Körner ist klein, da das Verhältnis von Remanenz- zu Sättigungspolarisation in der Messung parallel zur Substratnormalen mit etwa 0,8 hoch ist. Weil die Schicht im maximal angelegten Feld von 4,5 T nicht vollständig gesättigt wurde, stellt dieser Wert eine obere Grenze dar. Ein besseres Maß für die Qualität der c-Achsen-Orientierung parallel zur Substratnormalen ist das Remanenzverhältnis der beiden Messungen in den unterschiedlichen Richtungen. Das Remanenzverhältnis ist in dieser Schicht 0,3. Das Koerzitivfeld der Schicht parallel zur Substratnormalen beträgt 1,1 T.

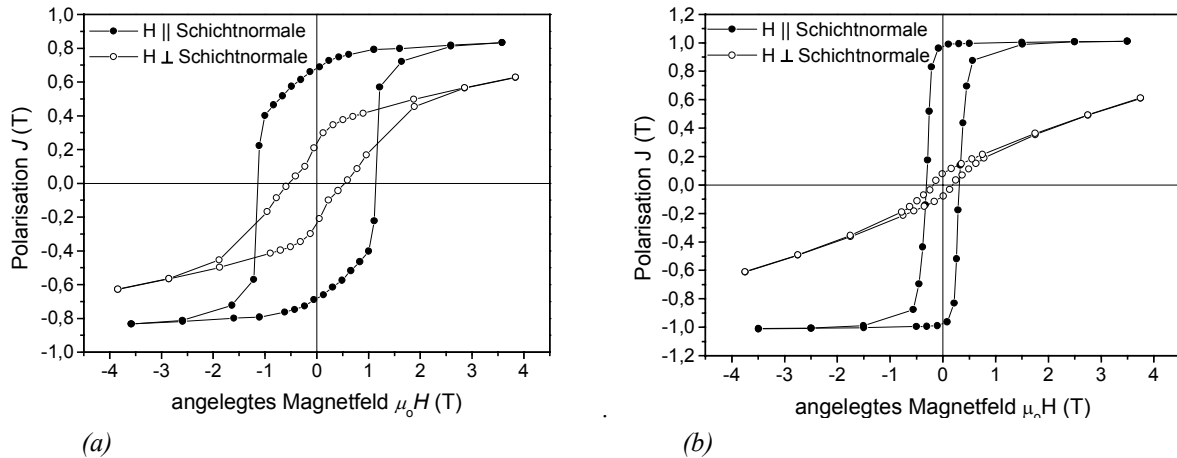


Abbildung 4.12. (a) Hysteresemessungen von 300 nm dicken Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 510 °C (a) bzw. 655 °C (b) deponiert wurden. Zur Entschärfung der Hysteresekurven (sowohl parallel als auch senkrecht zur Substratnormalen) wurde ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,5$ benutzt, siehe Kapitel 4.3.

Die Hysteresemessung der bei 655 °C abgeschiedenen Schicht (Abb. 4.12 (b)), ist für Schichten mit einer nahezu vollständigen c-Achsen-Orientierung charakteristisch. In der Messung parallel zur Substratnormalen zeigt die Hysterese ein sehr hohes Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis. Die Schicht wird innerhalb eines kleinen Magnetfeldbereiches ummagnetisiert. Das Koerzitivfeld beträgt nur 0,3 T. Die Hysterese der Magnetisierungsmessung senkrecht zur Substratnormalen weist eine sehr schmale Öffnung auf. In dieser Richtung finden somit keine irreversiblen Schaltvorgänge, sondern nur eine reversible Rotation aus der leichten in die schwere Richtung statt. Nach Gleichung 2.6 sollten sich die Messungen der Polarisation in der leichten und der schweren Richtung bei dem Sättigungsfeld $\mu_0 H_s = 7,8$ T schneiden. Der Schnittpunkt der extrapolierten Geraden beider Hysteresen liegt bei 7,2 T, was mit den theoretischen Vorstellungen gut übereinstimmt. Aufgrund der sehr guten c-Achsen-Orientierung der Schicht ist die Remanenz der Messung senkrecht zur Schichtnormalen und damit auch das Remanenzverhältnis sehr klein. Es erreicht in dieser Schicht den sehr guten Wert von 0,03.

Das Koerzitivfeld der Messung parallel zur Substratnormalen und das Remanenzverhältnis als charakteristische Größen für die magnetischen Messungen sind in Abbildung 4.13 für die bei verschiedenen Depositionstemperaturen deponierten Schichten zusammengefasst. Das Koerzitivfeld der Schichten steigt bei tiefen Temperaturen an bis zu dem breiten Maximum, das bei einer Depositionstemperatur von etwa 500 °C beginnt. Da in diesem Temperaturbereich auch in den Röntgenmessungen die Intensität der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Reflexe stark zunimmt, dürfte die Ursache des geringeren Koerzitivfeldes bei tieferen Temperaturen in der unvollständigen Phasenbildung liegen. Das Absinken des Koerzitivfeldes bei höheren Depositionstemperaturen fällt mit der Zunahme der Korngröße zusammen, die aus den AFM-Aufnahmen bestimmt wurde. Obwohl mit dem AFM nur eine laterale Strukturgröße, die nicht unbedingt mit der Korngröße identisch sein muss, bestimmt wird, ist zu erkennen, dass die mittlere Korngröße bei Depositionstemperaturen oberhalb von 600 °C stark ansteigt (Abb. 4.13 (a)). Oberhalb von 600 °C wurden in den AFM Aufnahmen auch die isoliert voneinander stehenden Körner beobachtet. Das Remanenzverhältnis nimmt mit steigender Depositionstemperatur stetig ab (Abb. 4.13 (b)). Der Minimalwert von

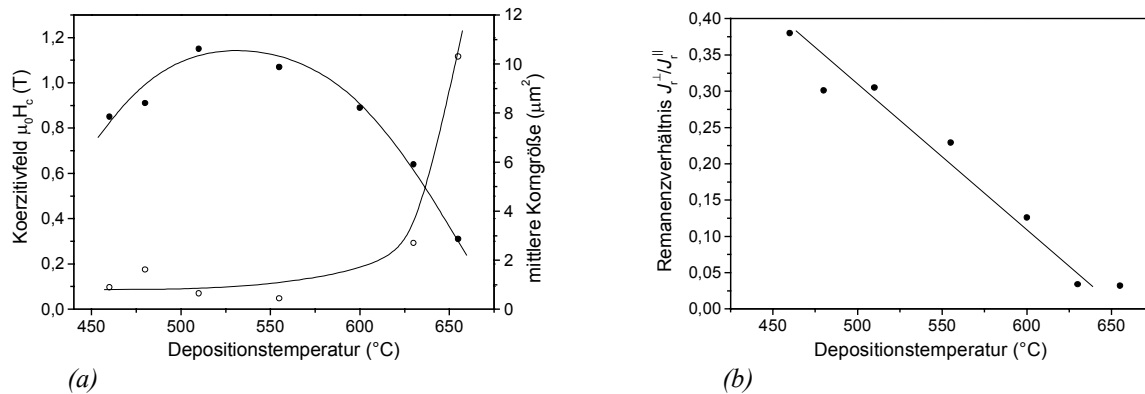


Abbildung 4.13. Zusammenfassung der charakteristischen Kenngrößen Koerzitivfeld der Messung parallel zur Schichtnormalen sowie die mittlere laterale Korngröße, wie sie mit dem AFM gemessen wurde, (a) und Remanenzverhältnis zwischen den Messungen senkrecht und parallel zur Schichtnormalen (b) der bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen abgeschiedenen Nd-Fe-B-Schichten.

0,03 wird bei Schichten erreicht, die oberhalb von 630 °C abgeschieden wurden. An diesen Schichten sind nahezu alle Körner mit der c-Achse parallel zur Substratnormalen ausgerichtet.

4.2.2 Wachstumsmechanismus auf dem Tantalbuffer

Die Verbesserung der Textur bei höheren Depositionstemperaturen (Abb. 4.13 (b)) kann durch eine bevorzugte Nukleation von Keimen bestimmter Orientierungen oder durch eine Wachstumsauslese erreicht werden. Zur Untersuchung des texturverbessernden Mechanismus wurden Schichten mit nominellen Schichtdicken zwischen 45 nm und 300 nm bei einer Depositionstemperatur von 600 °C abgeschieden. Die nominelle Schichtdicke wird durch das gesamte deponierte Material bestimmt. Die Depositionstemperatur von 600 °C wurde gewählt, weil die bei dieser Temperatur deponierte 300 nm dicke Schicht ein hohes Koerzitivfeld mit einem sehr guten Remanenzverhältnis vereint.

Abbildung 4.14 zeigt Hysteresemessungen (a) und eine AFM-Aufnahme (b) einer nominell 45 nm dicken Schicht. Die Messung parallel zur Schichtnormalen zeigt aufgrund des Plateaus in der Entmagnetisierungskurve kein einphasiges Verhalten. Die Messung senkrecht zur Substratnormalen zeigt eine sehr schmale Hysterese, was die sehr gute c-Achsen-Orientierung dieser Probe beweist. Das Abfallen der Polarisation in kleinen Gegenfeldern in der Messung parallel zur Substratnormalen kann nicht durch einen weichmagnetischen Phasenanteil erklärt werden, da dieser Phasenanteil auch in der Messung senkrecht zur Substratnormalen zu einem ähnlichen Abfall führen müsste. Ebenso gibt das Diffraktogramm dieser Schicht keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer weichmagnetischen Phase. Eine andere mögliche Ursache ist die Koexistenz von c-Achsen-orientierten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern mit unterschiedlichen Koerzitivfeldern. In diesem Fall ist kein Unterschied zwischen den verschiedenen Körnern bei einer Messung in der schweren Richtung messbar, da die Magnetisierungskurve nur durch reversible Rotation und nicht durch irreversible Prozesse bestimmt wird. Eine Ursache für verschieden große Koerzitivfelder können z. B. unterschiedlich große Körner sein. Die AFM-Aufnahme (Abb. 4.14 (b)) zeigt trotz der Korngrößenverteilung keine Topologie, die diese Annahme stützen würde. Eine weitere

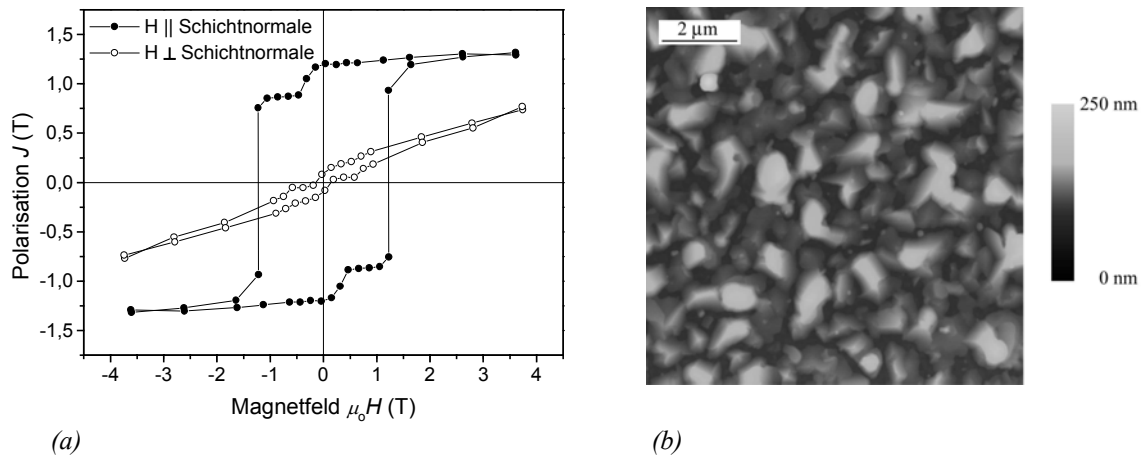


Abbildung 4.14. Hysteresismessungen (a) und AFM Aufnahme (b) einer nominell 45 nm dicken Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 600 °C abgeschieden wurde. Die Hysteresismessungen wurden mit dem Entmagnetisierungsfaktor $N = 0,3$ entschert.

mögliche Ursache für unterschiedliche Koerzitivfelder können Defekte sein, die von Korn zu Korn verschieden sind. Falls einige Körner defektreicher sind, werden sie ein kleineres Koerzitivfeld besitzen und daher früher schalten als defektfreie Körner mit einem höheren Koerzitivfeld. Auch in diesem Fall wäre bei der Messung der Hysterese senkrecht zur leichten Achse kein Unterschied zwischen den verschiedenen defektreichen Körnern messbar, da das Anisotropiefeld nicht durch Defekte beeinflusst wird. Eine notwendige Voraussetzung für diesen Mechanismus ist, dass die Körner unabhängig voneinander schalten können, d.h. die Körner müssen magnetisch entkoppelt sein. Wie die AFM-Aufnahme zeigt, ist dies der Fall. Benachbarte Körner sind durch etwa 100 nm breite Gräben voneinander separiert. Obwohl die Mikrostruktur der Schichten mit der Annahme, dass verschiedene Körner bei unterschiedlichen Magnetfeldern schalten, vereinbar ist, kann hier nicht abschließend geklärt werden, warum zwei voneinander getrennte Koerzitivfelder beobachtet werden und nicht eine breite Verteilung verschiedener Koerzitivfelder. Ungeachtet des Abfalls der Polarisation ist das Koerzitivfeld der Schicht mit 1,2 T hoch und das Remanenzverhältnis mit 0,07 sehr gut. Neben dem Remanenzverhältnis ist die sehr gute Orientierung der Körner auch in der Magnetisierungsmessung parallel der Substratnormalen an dem hohen Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis zu beobachten. Die Körner in dieser dünnen Schicht sind demzufolge sehr gut orientiert.

Auch an dickeren Schichten ist der Abfall der Polarisation in der Hysteresemessung parallel zur Substratnormalen mit einem anschließenden Plateau zu beobachten. Das Feld, bei dem der Abfall beginnt, ist nahezu unabhängig von der Schichtdicke. Das sich dem Abfall anschließende Plateau wird mit zunehmender Schichtdicke schmaler und aufgrund einer zunehmenden Neigung weniger deutlich ausgeprägt. Bei der 300 nm dicken Schicht ist das Plateau nicht mehr zu beobachten. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt das Koerzitivfeld ab (Abb. 4.15 (a)). Da im gleichen Maß das Koerzitivfeld kleiner wird wie die Breite des Plateaus abnimmt, ist ein Zusammenhang wahrscheinlich. Eine mögliche Ursache für den Abfall und das Plateau ist, wie schon bei der 45 nm dicken Schicht vorgeschlagen, die Existenz von hochkoerzitativen und niedrigkoerzitativen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern in einer Schicht. Während das Koerzitivfeld der niedrigkoerzitativen Körner unabhängig von der Schichtdicke ist, nimmt das Koerzitivfeld der hochkoerzitativen Kör-

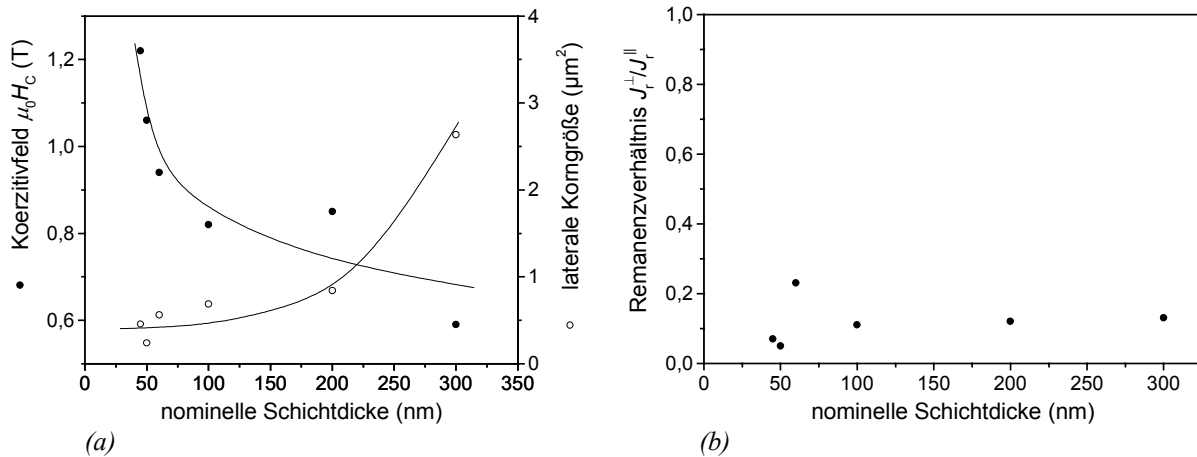


Abbildung 4.15. Zusammenfassung der charakteristischen Kenngrößen Koerzitivfeld parallel zur Schichtnormalen sowie die mittlere Korngröße, wie sie mit dem AFM gemessen wurde (a) und Remanenzverhältnis zwischen den Messungen senkrecht und parallel zur Schichtnormalen (b) der unterschiedlich dicken Nd-Fe-B-Schichten.

ner mit wachsender Schichtdicke ab. Die Ausbildung des Plateaus beginnt bei allen Schichten bei etwa der Hälfte der Sättigungsmagnetisierung (das entspricht einem Phasenanteil von etwa 25 %). Aus diesem Grund verändert sich der Phasenanteil der niedrigkoerzitiven zu den hochkoerzitiven Körnern nicht. Eine Ursache für diesen Effekt kann in der zunehmenden Korngröße der Schichten liegen (Abb. 4.15 (a)). Nach Kapitel 2.1.3 nimmt das Nukleationsfeld, und damit auch das Koerzitivfeld mit zunehmender Korngröße ab. Eine anderer, mit der zunehmenden Korngröße verbundener Effekt ist, dass in den wachsenden Körnern mit zunehmender Wahrscheinlichkeit Defekte eingebaut werden. Aufgrund der zunehmenden Anzahl der Defekte mit wachsender Korngröße nimmt das Nukleationsfeld kontinuierlich ab. Beide Mechanismen (unterschiedliche Korngröße und Defekte in den Körnern) können sowohl das zweiphasige Verhalten in der Hysteresemessung als auch die Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Schichtdicke erklären. Auch wenn der erstgenannte Mechanismus aufgrund der AFM-Aufnahmen unwahrscheinlich erscheint (es wurden in den AFM-Aufnahmen keine Körner mit stark unterschiedlichen Korngrößen beobachtet), kann dieser Mechanismus nicht ausgeschlossen werden. Die Abnahme des Koerzitivfeldes mit zunehmender Schichtdicke wurde auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet [Piramyagam 2000].

Anders als das Koerzitivfeld bleibt das Remanenzverhältnis (Abb. 4.15 (b)) unabhängig von der Schichtdicke nahezu konstant. Abgesehen von der 60 nm dicken Schicht scheint sich das Remanenzverhältnis mit wachsender Schichtdicke eher zu verschlechtern. Im Gegensatz zu der Schicht auf dem Chrombuffer kommt damit hier die Wachstumsauslese, bei der sich das Remanenzverhältnis kontinuierlich verbessern sollte, nicht in Frage. Da die Orientierung der Körner, ausgehend vom epitaktischen Wachstum auf einer glatten Oberfläche, nicht weiter verbessert werden kann, müssen die dünnsten Schichten die beste Textur zeigen. Dies wird mit den dargestellten Experimenten beobachtet. Mit zunehmendem Kornwachstum können leichte Abweichungen von der Textur durch Störungen des homoepitaktischen Wachstums erfolgen. Diese Abweichungen sind allerdings sehr klein, wie die gemessene Abhängigkeit der magnetischen Textur von der Schichtdicke zeigt.

4.2.3 Diskussion: Schichten auf dem Tantalbuffer

Die Diffraktogramme der Schichten, die auf dem Tantalbuffer abgeschieden wurden, zeigen nur eine geringe Anzahl von intensitätsschwachen Fremdphasenreflexen. Die XPS-Messungen zeigen, dass es nur eine geringe Interdiffusion zwischen dem Tantalbuffer und der Nd-Fe-B-Schicht gibt. Demnach kann die Phasenbildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ungestört ablaufen. Damit ist Tantal ein geeignetes Buffermaterial für Nd-Fe-B-Schichten bei Depositionstemperaturen bis 660 °C. Bei höheren Depositionstemperaturen ändert sich allerdings das Wachstum des Tantalbuffers. Es werden Reflexe beobachtet, die auf das Wachstum von kfz Tantal zurückzuführen sind. Sowohl auf MgO-Substraten [Marcus 1968] als auch auf Al_2O_3 -Substraten [O'Neal 1972] wurde die Bildung von kfz Tantal beobachtet. Auffällig bei den hier untersuchten Schichten ist die Koinzidenz des Auftretens der Reflexe von kfz Ta sowie Ta_2O_5 und Nd_2O_3 . Damit kann das Wachstum von kfz Tantal ein möglicher Versagensmechanismus des Tantalbuffers gegenüber der Verhinderung der Sauerstoffdiffusion sein. Hier sind weitere Experimente nötig, bei denen z. B. nur der Tantalbuffer bei unterschiedlichen Temperaturen deponiert wird. Jedoch ist der Deposition von Nd-Fe-B-Schichten auf reinen Tantalbuffern damit eine obere Grenze gesetzt. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit keine Schichten untersucht, die oberhalb von 660 °C deponiert wurden. Dies war Teil einer begleitenden Diplomarbeit [Melcher 2003].

Die Mikrostruktur der Schichten zeigt eine starke Abhängigkeit von der Depositionstemperatur. Bei tiefer Depositionstemperatur werden die AFM-Aufnahmen von großen Neodymkörnern dominiert. Da die Schicht mit einem Neodymüberschuss abgeschieden wird, sollten sich Neodymausscheidungen bilden. Die Neodymkörner liegen auf der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schicht, die allerdings einen Neodymüberschuss, z. B. als Korngrenzphase zwischen den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern enthalten kann. Diese Schicht ist nicht glatt, erscheint aber zusammenhängend, d.h. frei von tiefen Gräben. Die Topologie der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schicht lässt Korngrößen in der Größenordnung von 500 nm vermuten. Bei höherer Depositionstemperatur ist ein deutliches Kornwachstum der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner zu beobachten. Typische Korngrößen liegen bei einer Depositionstemperatur von 655 °C zwischen 1 µm und 4 µm. Zwischen einzelnen Körnern bestehen tiefe Gräben. Die Nd-Fe-B-Schicht wächst somit nicht glatt, sondern in einzelnen Inseln auf dem Tantalbuffer auf. Für das Inselwachstum sind neben einer hohen Grenzflächenenergie (Kapitel 2.2.1) auch lange Diffusionswege, d.h. eine hohe Temperatur, erforderlich. Aus diesem Grund ist das Inselwachstum bei Schichten, die bei tieferer Depositionstemperatur abgeschieden werden, noch nicht ausgeprägt.

Die Untersuchung des Wachstums der Nd-Fe-B-Schicht anhand unterschiedlich dicker Schichten wurde bei einer mittleren Temperatur durchgeführt. Die ersten Stadien des Inselwachstums sind in der AFM-Aufnahme (Abb. 4.14 (b)) der 45 nm dicken Schicht zu beobachten. Diese Aufnahme zeigt einzelne Körner, die voneinander durch Gräben getrennt sind. Im weiteren Depositionsprozess wachsen diese Körner bis zur Koaleszenz. Aus diesem Grund erscheinen die bei tiefer Depositionstemperatur abgeschiedenen Schichten geschlossen mit einer Topologie, die die ursprünglich gebildeten Keime und Keimabstände noch abbildet. Neodymausscheidungen sind auch an Schichten, die bei hoher Depositionstemperatur abgeschieden wurden, zu beobachten. Jedoch liegt nur noch ein kleiner Volumenanteil als einzelne Neodymkörner auf großen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern vor. Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop mit EDX zeigen eine

neodymreiche Matrix, in der die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner eingebettet sind. Die Abstände zwischen den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern können mehrere 100 nm betragen. Auch sind einige $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner nicht mehr durch Gräben voneinander getrennt, sondern zusammengewachsen. Mit höherer Depositionstemperatur nimmt die Korngröße der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner zu. Obwohl das Neodym, das nicht zur Phasenbildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ benötigt wird, die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner in einer neodymreichen Matrix einbettet, wird das Kornwachstum der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner nicht behindert.

Wie die magnetischen Messungen zeigen, wird die magnetische Textur mit steigender Depositionstemperatur besser. Bei den höchsten hier untersuchten Depositionstemperaturen sind die c-Achsen nahezu aller $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner aufgrund einer bevorzugten Keimorientierung mit der a-b-Ebene auf dem Tantalbuffer parallel ausgerichtet. Bei diesen Temperaturen wird auch eine Mikrostruktur mit einzeln stehenden $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern beobachtet. Bei tieferer Depositionstemperatur wächst die Schicht zusammenhängend auf und die magnetische Textur verschlechtert sich. Obwohl die Keime mit der a-b-Ebene auf dem Tantalbuffer thermodynamisch bevorzugt sind, ist das Erreichen des energetischen Minimums kinetisch unterdrückt. Aus diesem Grund werden auch Keime mit abweichender Orientierungsbeziehung nukleiert. Im weiteren Depositionsprozess ändert sich das Remanenzverhältnis trotz einer möglichen Wachstumsauslese nicht mehr stark genug, um die Fehlorientierung einiger Keime zu Beginn der Deposition auszugleichen. Somit verschlechtert sich bei tiefer Depositionstemperatur die magnetische Textur der Schicht. Eine weitere Folge der kürzeren Diffusionswege bei tiefer Temperatur ist, dass die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner kleiner sind, was zu der beobachteten Zunahme des Koerzitivfeldes führt. Dies gilt bis zu einer Depositionstemperatur von etwa 500 °C, unterhalb der die Phasenbildung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase nicht vollständig ist. Diese Schichten sind somit entweder hochkoerzitiv oder sehr gut orientiert. Da die sehr gut orientierten Schichten aus einzeln stehenden Körnern bestehen, wird das Koerzitivfeld der Schicht von den Koerzitivfeldern der einzelnen Körner bestimmt. Falls diese Körner defektfrei wachsen, kann das Koerzitivfeld deutlich größere Werte annehmen, als bei diesen Schichten beobachtet wurde.

4.3 Entmagnetisierungsfaktor von Nd-Fe-B-Schichten

Mit der Änderung der Mikrostruktur wird auch der Entmagnetisierungsfaktor beeinflusst. Die Schichten wurden magnetisch sowohl in den Richtungen parallel als auch senkrecht zur Substratnormalen charakterisiert. Nach der Theorie muss die Messung einer ausgedehnten zusammenhängenden Schicht parallel zur Substratnormalen mit dem Entmagnetisierungsfaktor $N = 1$ entschert werden, um den Einfluss der Geometrie auf die Messung zu korrigieren und so geometrieunabhängige Hysteresen zu erhalten. Allerdings führt die Entscherrung mit dem Entmagnetisierungsfaktor $N = 1$ häufig zu einem Überscheren der gemessenen Hysteresen, was an einem unphysikalischen S-förmigen Verlauf der Hysterese deutlich wird. Die Ursache dafür liegt darin, dass reale Schichten nicht homogen und unendlich ausgedehnt sind. Nach den AFM-Aufnahmen zeigen die Schichten eine raue Topologie mit einzeln stehenden Körnern und teilweise tiefen Gräben zwischen benachbarten Körnern. Über die Gräben kann sich das Streufeld eines Kornes um das Korn herum schließen und muss nicht, wie in der Theorie angenommen, um die gesamte Schicht herum geschlossen werden. Der für die Entscherrung anzuwendende Entmagnetisierungsfaktor hängt für solche Mikrostrukturen nicht von der

rungsfaktor hängt für solche Mikrostrukturen nicht von der Geometrie der gesamten Probe ab, sondern wird von der Geometrie des einzelnen Kornes bestimmt.

Die Körner der Schichten, die bei hoher Depositionstemperatur abgeschieden wurden, können durch Quader beschrieben werden, die sich nur schlecht durch ein Rotationsellipsoid annähern lässt, für das sich der Entmagnetisierungsfaktor berechnen lässt. In jedem Fall hängt der Entmagnetisierungsfaktor von den geometrischen Verhältnissen der Kantenlängen des Quaders ab. Somit können verschiedene Körner einer Schicht unterschiedliche Entmagnetisierungsfaktoren aufweisen. Damit kann kein Entmagnetisierungsfaktor für die gesamte Schicht mehr angegeben werden. Da die Körner nach den AFM-Aufnahmen Seitenlängen von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ und Höhen von etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, wurde als Näherung ein Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0,5$ gewählt, was zwischen dem der Kugel ($N = 0,33$) und dem der Ebene ($N = 1$) liegt. Dieser Faktor stellt einen Kompromiss dar, mit dem der Einfluss der Geometrie besser berücksichtigt wird, als durch Nichtentscherung, was einem Entmagnetisierungsfaktor von $N = 0$ entspricht.

Das Problem des Entmagnetisierungsfaktors wurde auch von anderen Gruppen berichtet [Castaldi 2002]. Häufig wird deswegen als Entmagnetisierungsfaktor derjenige gewählt, bei der der resultierende Kurvenverlauf noch physikalisch sinnvoll ist. Dieser Wert liegt oft zwischen $N = 0,3$ und $N = 0,5$.

Durch den Entmagnetisierungsfaktor wird der Kurvenverlauf der Messung geändert. Dadurch wird unter anderem die remanente Polarisation beeinflusst und kann einen systematischen Fehler aufweisen. Durch diesen Fehler ändern sich zwar die angegebenen Werte, allerdings sind die in vorherigen Kapiteln ausgeführten Zusammenhänge und Abhängigkeiten davon unbeeinflusst weiterhin gültig. An den gut texturierten Schichten (Abb. 4.14 (a)) beeinflusst eine Änderung des Entmagnetisierungsfaktors die remanente Polarisation kaum. In diesen Messungen ist die Änderung der Polarisation in Abhängigkeit des Magnetfeldes bei kleinen Magnetfeldern gering. Aus diesem Grund führt ein ungenauer Entmagnetisierungsfaktor beim Entschernen nur zu einer geringen Änderung der Polarisation. Das Koerzitivfeld der Schichten wird durch den Entmagnetisierungsfaktor nicht beeinflusst, da beim Koerzitivfeld die Polarisation gleich Null ist. Alle Aussagen zum Koerzitivfeld sind damit unabhängig vom Entmagnetisierungsfaktor gültig.

4.4 Untersuchungen zur Oxidation der Nd-Fe-B Schichten

Nd-Fe-B ist als Seltene-Erden-Verbindung sehr korrosionsanfällig. Die Oxidation einer Probe kann über die Veränderung sowohl der intrinsischen Eigenschaften als auch der Mikrostruktur zu einer Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften führen. An Schichten können aufgrund des geringen Probenvolumens die Veränderungen nach kurzer Zeit zu einer starken Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften führen. Somit können Schichten als ein Modellsystem für massive Proben betrachtet werden, da die Veränderungen aller Eigenschaften an Schichten ohne den ungeänderten Hintergrund einer massiven Probe untersucht werden können. Dadurch können die Effekte deutlicher beobachtet werden. Für die Schichten selbst ist die Einstellung einer gewünschten Mikrostruktur nur sinnvoll, wenn eine spätere Veränderung der Mikrostruktur, etwa

durch Oxidation, ausgeschlossen wird. Dies trifft sowohl für den Zeitraum der Schichtdeposition (in-situ) als auch für den gesamten Zeitraum nach der Schichtdeposition (ex-situ) zu.

4.4.1 In-situ Oxidation der Schichten

Die Ursachen für Verunreinigungen in der Schicht können verunreinigte Targets oder eine reaktive Atmosphäre in der Depositionskammer sein. Als Targets wurden Einzelelementtargets, bzw. im Fall des FeB-Targets aus Einzelelementtargets erschmolzene Targets benutzt. Sie wiesen eine hohe Reinheit auf und können als nahezu verunreinigungsfrei betrachtet werden. Die Deposition wurde in einer Ultrahochvakuumkammer durchgeführt, die vor und während der Deposition einen Druck von maximal $3 \cdot 10^{-8}$ mbar aufwies. Die standardmäßig durchgeführte Analyse des Restgases mit einem sich an der Depositionskammer befindenden Massenspektrometer wies Wasserstoff als Hauptursache des Restdruckes auf. Es wurden nur geringe Partialdrücke an Wasserdampf und Sauerstoff (etwa 10^{-11} mbar) nachgewiesen.

Trotz des geringen Sauerstoffpartialdruckes konnte eine Oxidation an den Schichten noch in der Depositionskammer durch Messungen mit einem Augerelektronenspektroskop nachgewiesen werden (Abb. 4.16). Die von Dr. M. Weisheit durchgeführten Messungen erfolgten an einer bei Raumtemperatur deponierten Nd-Fe-B-Schicht, die mit der identischen Stöchiometrie, wie die bei hohen Temperaturen abgeschiedenen Schichten, deponiert wurde. Direkt nach der Deposition weist das Spektrum keinen Reflex auf, der dem Sauerstoff zugeordnet werden kann. Nach etwa 2 Stunden, in der die Schicht nicht aus der Depositionskammer entfernt wurde, zeigt das Spektrum einen Sauerstoffreflex, der einer Oberflächenkonzentration von etwa 5 at.% Sauerstoff entspricht. Da die Augerelektronenspektroskopie sehr oberflächensensitiv ist (die Informationstiefe beträgt etwa 1 nm), müssen sich auf der Oberfläche der Schicht Oxide gebildet haben. Somit

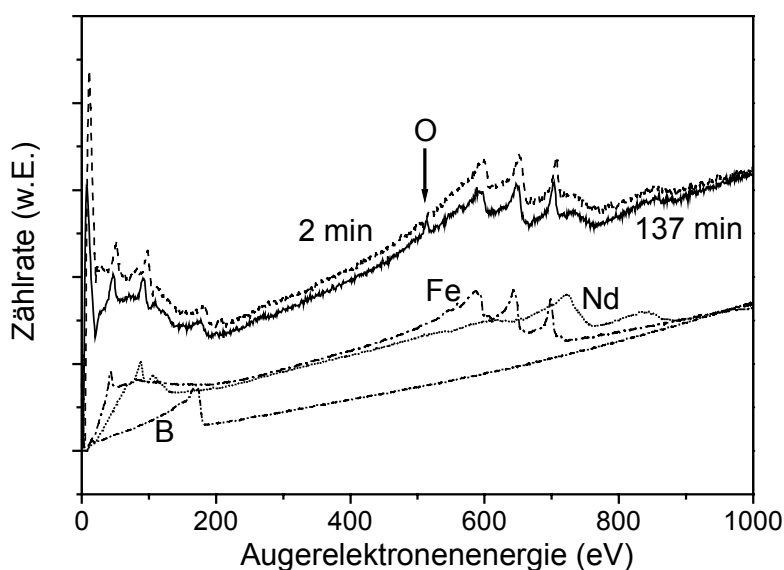


Abbildung 4.16. Augerelektronenspektren einer Nd-Fe-B-Schicht, die 2 min und 137 min nach der Deposition aufgenommen wurden. Die Deposition wurde in der UHV-Kammer bei einem Basisdruck von $2,2 \cdot 10^{-9}$ mbar bei Raumtemperatur auf einem Si-Substrat durchgeführt. Dargestellt sind ebenfalls drei Spektren von Nd, Fe und B zur Identifizierung der Reflexe.

steht auch in einer UHV-Kammer bei einem Druck von $2,2 \cdot 10^{-9}$ mbar genug Sauerstoff zur Verfügung, um leicht oxidierbare Schichten in kurzer Zeit zu oxidieren.

Aus diesem Grund ist die Depositionszeit ein weiterer wesentlicher Depositionsparameter neben der Stöchiometrie der Schicht oder der Depositionstemperatur. Abbildungen 4.17 zeigt Messungen an Schichten, die über verschieden lange Zeiten deponiert wurden. Eine Möglichkeit, Schichten gleicher Dicke über verschieden lange Zeiträume zu deponieren, ist, den Abstand zwischen Target und Substrat zu erhöhen. Dies verkleinert die Depositionsrate, lässt aber die Charakteristik des Plasmas und insbesondere die kinetische Energie der Ionen und Atome unverändert. Auch der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Laserpulsen bleibt konstant und das Schichtwachstum (das stark diffusionsgesteuert ist und damit auch von den Zeiten zwischen 2 Laserpulsen abhängt) wird nur wenig geändert. Abbildung 4.17 (a) zeigt das Koerzitivfeld, das in der Richtung parallel zur Substratnormalen gemessen wurde, in Abhängigkeit der Depositionstemperatur und der Depositionszeit. Auf die Schichten, die in einem Zeitraum von 20 min deponiert wurden, wurde schon in Abschnitt 4.2.1 eingegangen. Die Hysteresen der in einem Zeitraum von 45 min deponierten Schichten sind den in 20 min deponierten Schichten qualitativ sehr ähnlich. Die langsamer deponierten Schichten weisen ebenfalls ein einphasiges magnetisches Verhalten mit einer Vorzugsorientierung parallel zur Substratnormalen auf. Allerdings ist das Koerzitivfeld deutlich kleiner. Die in diesen Schichten mit Hilfe der Röntgenbeugung identifizierten Phasen sind $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und Nd. Es wurden keine intensiven Reflexe gefunden, die dem Nd_2O_3 zugeordnet werden können. Allerdings wurde bei einigen Winkeln, an denen die Nd_2O_3 -Phase Reflexe aufweist, ein etwas erhöhter Untergrund gemessen. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Anteile kleiner Nd_2O_3 Körner in den Schichten vorhanden sind. Die AFM-Aufnahmen der in 45 min deponierten Schichten zeigt eine Topologie, die der Topologie der in 20 min deponierten Schichten sehr ähnlich ist. Es wurden etwa $1 \mu\text{m}$ große Körner beobachtet, die voneinander durch tiefe Gräben getrennt sind. Auch in diesen Schichten war die Höhenskala mit 600 nm deutlich größer als die nominelle Schichtdicke von 300 nm. Die Schichten, die über unterschiedlich lange Zeiten deponiert wurden, weisen die gleichen Phasen und eine sehr ähnliche Topologie auf. Daher können z. B. größere Körner oder eine veränderte Rauigkeit der Schichten nicht die Ursachen des verringerten Koerzitivfeldes sein.

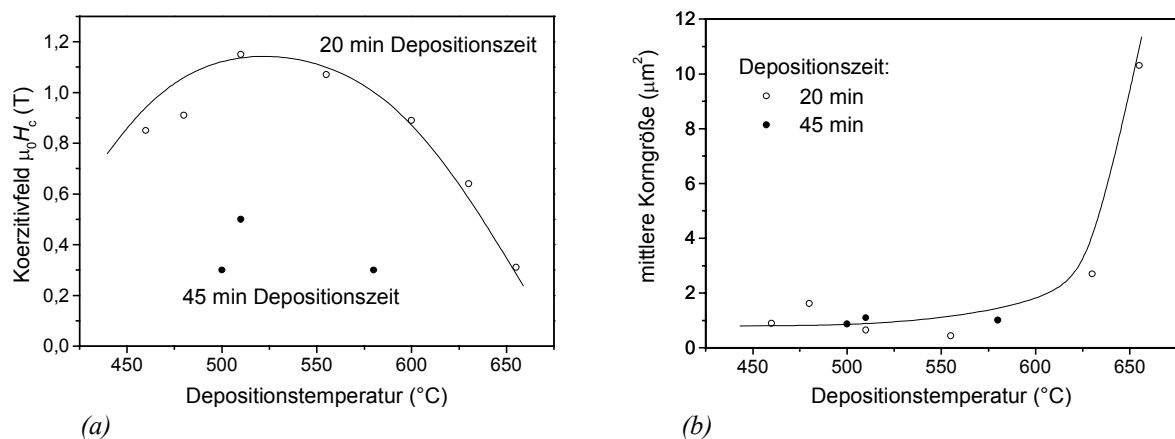


Abbildung 4.17. Zusammenfassung der charakteristischen Kenngrößen Koerzitivfeld der Messung parallel zur Schichtnormalen (a) sowie die mittlere Korngröße, wie sie mit dem AFM gemessen wurde (b) für die Schichten, die in 20 min bzw. 45 min deponiert wurden.

In den Untersuchungen zum Einfluss der Depositionszeit wurde keine strukturelle Veränderung in den Schichten gefunden. Der einzige Unterschied zwischen den Schichten ist der Zeitraum, über den die Schicht der Depositionstemperatur ausgesetzt ist. Um die in den Schichten ablaufenden Vorgänge untersuchen zu können, wurden Schichten unter identischen Depositionsbedingungen bei einer Substrattemperatur von 560 °C in einem Zeitraum von 20 min abgeschieden und anschließend über verschieden lange Zeiträume bei 620 °C ausgelagert. Die Auslagerungszeiträume sind dabei so gewählt, dass die Schicht insgesamt über einen Zeitraum der hohen Temperatur ausgesetzt ist, der der längeren Depositionszeit (45 min) entspricht. Abbildung 4.18 zeigt einen Ausschnitt aus den Diffraktogrammen mit den in den Schichten gefundenen Phasen. Um die Röntgenspektren der verschiedenen Schichten miteinander vergleichen zu können, wurden alle Schichten auf den Tantalreflex des unter identischen Bedingungen deponierten Tantalbuffers normiert. Bei diesem einfachen Vergleich der Intensitäten werden allerdings Einflussgrößen wie langreichweitige Ordnung und Textur der Körner oder Korngröße nicht berücksichtigt. Alle Schichten weisen eine leichte Verzerrung der c-Achse von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zu größerer Gitterkonstante. Diese leichte Verzerrung wurde bei allen Schichten gefunden, die auf dem Tantalbuffer deponiert wurden, und ist somit auf den Einfluss des Tantalbuffers zurückzuführen.

Die nicht ausgelagerte Schicht (Auslagerungszeit 0 min) zeigt keine Reflexe, die auf Nd_2O_3 zurückzuführen sind. Schon die 5 min ausgelagerte Schicht zeigt dagegen einen Nd_2O_3 Reflex. Die Intensität dieses Reflexes nimmt mit der Auslagerungszeit zu, während die Intensität des $\text{Nd}(004)$ Reflexes abnimmt. Bei Auslagerungszeiten von 25 min und länger erscheint ein Nd_2O_3 Reflex einer anderen Modifikation des Nd_2O_3 . Allerdings bleibt unklar, ob sich diese Modifikation aus schon vorhandenem Nd_2O_3 bildet oder durch Oxidation entsteht. Während der Auslagerung wird der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(004)$ Reflex intensiver. Inwieweit dies auf eine verbesserte langreichweitige Ordnung in den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern zurückführbar ist, kann nur durch eine Rietveld-Auswertung geklärt werden. Aufgrund der Probleme, die an komplexen texturierten Schichtsys-

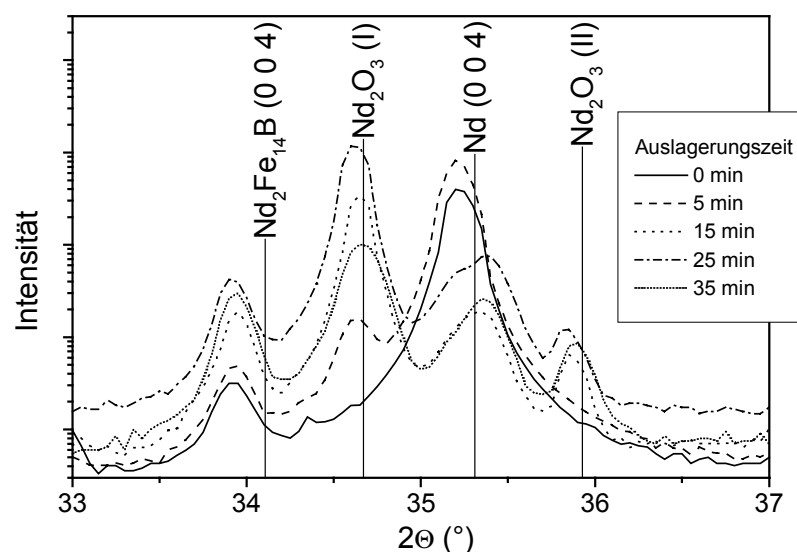


Abbildung 4.18. Ausschnitt der Diffraktogramme der bei 560 °C deponierten und bei 620 °C über verschieden lange Zeiträume ausgelagerten Schichten. Eingezeichnet sind die Positionen ausgewählter Reflexe einiger in den Schichten gefundenen Phasen, wobei die Nd_2O_3 Reflexe verschiedenen Modifikationen des Oxides zugeordnet sind.

temen mit Buffer- und Deckschicht bei der Rietveldanalyse auftreten, wurde hier auf eine quantitative Auswertung verzichtet. Die Schichten weisen auch nach langen Auslagerungszeiten noch elementares Neodym auf. Da die Intensität des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(004)$ Reflexes zunimmt und die des Neodymreflexes während der Auslagerung abnimmt, ist es wahrscheinlich, dass ein großer Teil des zur Bildung des Nd_2O_3 nötigen Neodyms nicht aus den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern stammt.

Die Untersuchungen mit einem AFM zeigen keine Änderung der Topologie mit der Auslagerungszeit. Insbesondere bleiben die Korngröße (um $1\text{ }\mu\text{m}$) und die Rauigkeit der Schichten unverändert. Die Hysteresen der Schichten weisen einen einphasigen Charakter mit einer Vorzugsorientierung der leichten Achse parallel zur Substratnormalen auf. Die Sättigungspolarisation (gemessen im angelegten Magnetfeld von 4 T parallel zur Substratnormalen, Abb. 4.19 (a)) ändert sich nicht mit der Auslagerungszeit. Während die Remanenz in der Richtung parallel zur Substratnormalen nahezu unverändert bleibt, nimmt die Remanenz gemessen senkrecht zur Substratnormalen mit der Auslagerungszeit stetig ab. Entsprechend wird auch eine stetige Abnahme des Remanenzverhältnisses von 0,3 an der nicht ausgelagerten Schicht auf 0,05 bei der 35 min ausgelagerten Schicht beobachtet, d.h. die magnetische Textur der Schicht verbessert sich durch die Auslagerung. Eine Oxidation der fehlorientierten Körner ist unwahrscheinlich, da dies zu weichmagnetischen Phasen führen sollte, die allerdings in den magnetischen Messungen nicht beobachtet werden. Da die Korngröße unverändert bleibt, scheidet auch ein Kornwachstum von parallel zur Substratnormalen orientierten Körnern auf Kosten von fehlorientierten Körnern aus. Da die Rotation eines gesamten Kornes aufgrund der hohen Energiebarriere ausgeschlossen wird, bleibt die Nukleation eines günstig orientierten Keimes in der Nähe eines fehlorientierten Kornes und das Wachsen dieses Keimes auf Kosten des fehlorientierten Kornes. Aus den Ergebnissen des Kapitels 4.2 folgt, dass die energetisch günstigste Anordnung diejenige ist, bei der die c-Achse parallel zur Substratnormalen ausgerichtet ist. Auch wenn die Details des Prozesses, die bei den Auslagerungsexperimenten zu dieser Anordnung führen, nicht geklärt sind, so wird durch diesen Prozess eine energetisch günstigere Konfiguration der Körner erreicht.

Eine 5-minütige Auslagerung führt zu einem Anstieg des Koerzitivfeldes, gemessen parallel zur Substratnormalen (Abb. 4.19 (b)). Das Koerzitivfeld sinkt mit zunehmender Auslagerungszeit bis 35 min von 1,2 T auf 0,1 T ab. Da keine starke Änderung der Korngröße beobachtet wurde,

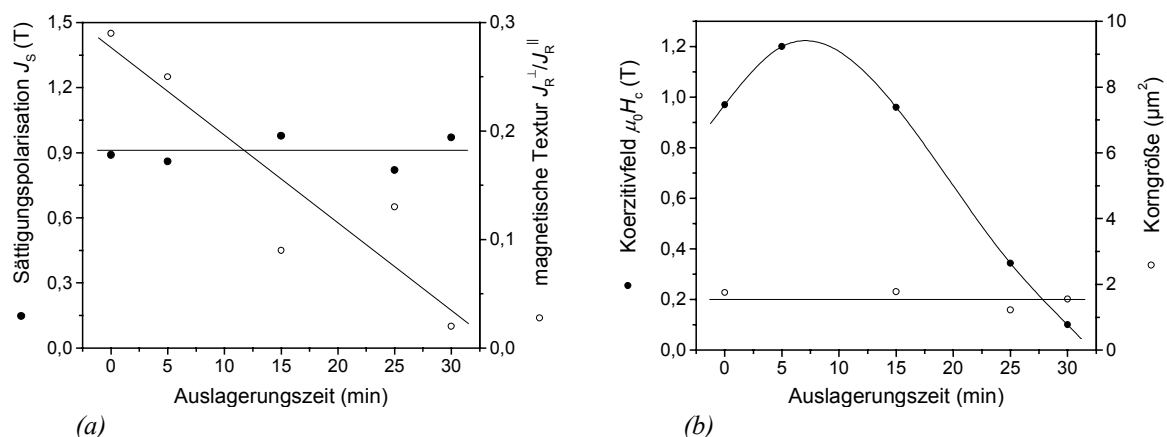


Abbildung 4.19. Auftragung der Sättigungspolarisation und der magnetischen Textur (a) und des Koerzitivfeldes und der Korngröße (b) in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bei 620 °C

scheidet, wie schon im Fall der unterschiedlich lang deponierten Schichten, ein Korngrößenabhängiger Einfluss als Ursache für die Abnahme des Koerzitivfeldes aus.

4.4.2 Ex-situ Oxidation der Schichten

Neben den Experimenten zur in-situ Oxidation der Schichten wurden auch Auslagerungsexperimente an Schichten durchgeführt, die bei Raumtemperatur an Luft gelagert wurden. Abbildung 4.20 (a) zeigt die Hysteresen, die an einer bei 600 °C deponierten Schicht gemessen wurden. Um den Effekt der Auslagerung auf die magnetischen Eigenschaften hervorzuheben, wurde die Schicht mit einer nominellen Schichtdicke von 50 nm deponiert. Die Schicht zeigt in der Messung sofort nach der Deposition ein magnetisch einphasiges Verhalten mit einer deutlichen Ausrichtung der magnetischen Momente in Richtung parallel zur Substratnormalen. Neben dem hohen Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis wird dies auch an der Form der Hysterese senkrecht zur Substratnormalen deutlich. Mit zunehmender Auslagerungszeit bleibt das Verhalten einphasig ohne einen weichmagnetischen Phasenanteil und mit unveränderter magnetischer Textur. Während die Hysteresen senkrecht zur Substratnormalen auch quantitativ nahezu unverändert bleiben, nimmt in den Messungen parallel zur Substratnormalen die Remanenz langsam und das Koerzitivfeld stark ab (Abb. 4.20 (b)).

Zur Untersuchung, in welchen Zeiten der Sauerstoff aus der Luft die Schicht bis in welche Tiefe oxidiert, wurden von Dr. S. Oswald zu 4 verschiedenen Zeiten XPS-Tiefenprofile an der 50 nm dicken Schicht gemessen, die bei einer Substrattemperatur von 600 °C deponiert wurde (Abb. 4.21). Da bei Systemen, wie dem hier untersuchten, während der XPS-Messungen präferentielles Sputtern auftreten kann, können die Absolutwerte der Konzentration von der Schichtstöchiometrie abweichen. Relative Vergleiche verschiedener Messungen sind dennoch möglich. Die Messung 2 h nach der Herstellung (Abb. 4.21 (a)) zeigt Sauerstoff nur an der Oberfläche der Schicht. In der Schicht liegt der Messwert des Sauerstoffes unter der Messauflösung von 2 at. %.

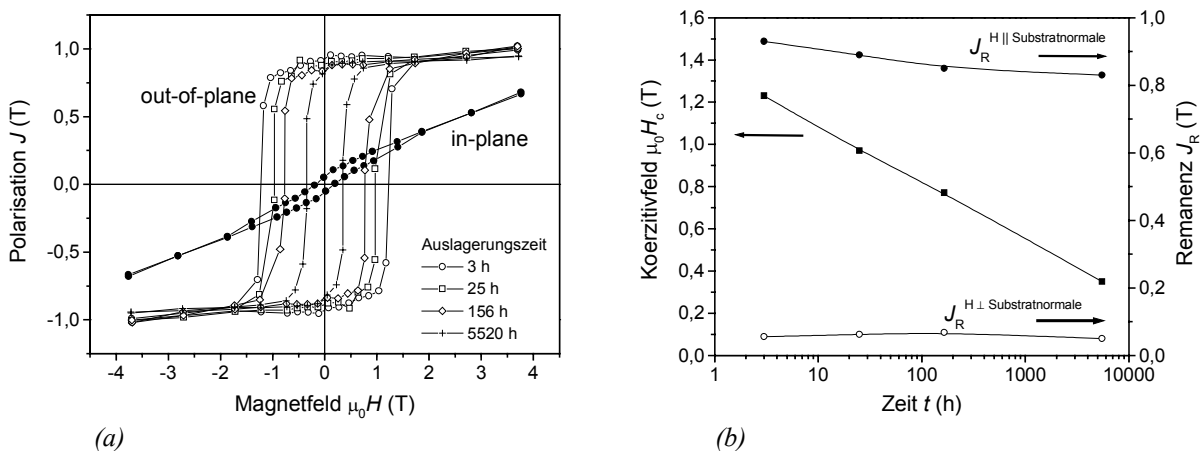


Abbildung 4.20. (a) Hysteresen einer bei 600 °C deponierten Nd-Fe-B-Schicht, die an Luft gelagert wurde und nach den angegebenen Zeiten gemessen wurde (Entmagnetisierungsfaktor $N = 0,5$). Neben den Messungen parallel zur Substratnormalen ist der Übersichtlichkeit wegen nur eine Messung senkrecht der Substratnormalen aufgetragen; (b) Auftragung der magnetischen Kenngrößen aus den Hysteresemessungen für die an Luft gelagerte Probe

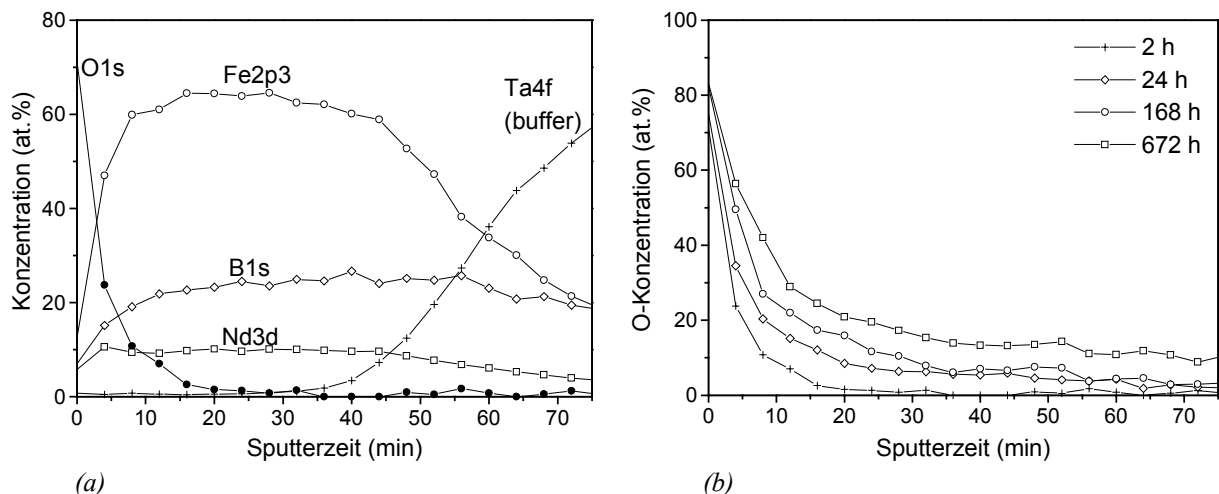


Abbildung 4.21. XPS-Tiefenprofil (a) einer bei 600 °C deponierten Nd-Fe-B-Schicht 2 h nach der Herstellung. Die Schichtoberfläche liegt bei $t = 0$ min. (b) Auftragung der XPS-Tiefenprofilmessungen des Sauerstoffs nach den angegebenen Auslagerungszeiten

Da die Schicht eine große Rauigkeit aufweist, erscheinen die Grenzflächen sehr breit. Bei längeren Auslagerungszeiten ist der Sauerstoff in der gesamten Schicht nachweisbar (Abb. 4.21 (b)). Da die Schicht sehr rau ist, muss dies nicht gleichbedeutend mit einer vollständigen Oxidation der Schicht von der Schichtoberfläche beginnend sein. Ebenso kann die Oxidation von den Gräben beginnend seitlich in ein Korn hinein erfolgen. Allerdings ist in diesem Fall die zur Oxidation zur Verfügung stehende Angriffsfläche deutlich kleiner. Der Kurvenverlauf mit dem steilen Abfall des Signals zu Beginn und dem nahezu konstanten Niveau am Ende der Messung legt nahe, dass die Oxidation der Schicht auf beiden Wegen erfolgt. Eine genauere Analyse der XPS-Spektren zeigt, dass der Nd-Reflex aufspaltet und die Bindungsenergie eines Teils des Neodyms zu höheren Energien hin verschoben wird, wenn Sauerstoff in der Schicht nachgewiesen wird. Diese Verschiebung der Bindungsenergie kann durch eine Änderung der Bindungsart von Neodym von metallisch zu oxidisch verursacht werden. In den Bindungsenergien von Eisen und Bor wurde dagegen keine Verschiebung nachgewiesen. Verwendet man eine Faktoranalyse [Oswald 1997], so zeigt sich eine Korrelation des verschobenen Neodympeaks mit dem Auftreten des Sauerstoffes.

4.4.3 Diskussion: Oxidation der Schichten

Wie in verschiedenen Messungen gezeigt wurde, hängen die magnetischen Eigenschaften einer Nd-Fe-B-Schicht stark davon ab, ob die Schicht in Kontakt mit Sauerstoff gekommen ist. Wie die Augerelektronenspektroskopiemessungen gezeigt haben, ist auch das Vakuum in einer UHV-Kammer noch sauerstoffreich genug für eine Oxidation der Nd-Fe-B-Schicht. Aus diesem Grund sind kurze Depositionszeiten notwendig, um zu verhindern, dass die Schicht schon während der Deposition zu oxidieren anfängt. Eine Auslagerung der Schicht im Anschluss an eine Deposition, unabhängig ob bei 620 °C in Vakuum oder bei Raumtemperatur in Luft, führt zu einer starken Abnahme des Koerzitivfeldes. Während bei der Vakuumauslagerung nach 35 min das Koerzitivfeld auf 0,1 T fiel, waren bei der bei Raumtemperatur an Luft ausgelagerten Schicht nach

über 7 Monaten noch 0,35 T zu beobachten. Damit ist der für die Abnahme des Koerzitivfeldes verantwortliche Prozess (oder zumindest ein Teilprozess) stark von der Temperatur abhängig. Bei der Raumtemperaturauslagerung dringt der Sauerstoff über die Grenzfläche zur Luft in die Schicht ein. Bei den im Vakuum ausgelagerten Schichten ist dieser Effekt aufgrund des geringen Sauerstoffpartialdruckes zu klein, um die starke Oxidation und Bildung von Nd_2O_3 erklären zu können. Bei der Deposition auf dem Tantalbuffer wurde beobachtet, dass bei hohen Depositionstemperaturen der Tantalbuffer gegen Sauerstoff durchlässig wird. In diesem Fall ist nicht mehr der Sauerstoffpartialdruck in der Depositionskammer von ausschlaggebender Bedeutung, sondern der Sauerstoffgehalt des Substrates (bei MgO 50 at.%) und die Stabilität der Bindung von Sauerstoff innerhalb des Substrates und der Bufferschicht sind entscheidend. In keinem Fall wurde als Ergebnis der Auslagerung eine weichmagnetische Schulter in den Hysteresemessungen beobachtet. Durch die Oxidation werden anscheinend immer alle Körner gleichartig betroffen, was auch zu erwarten ist, da sich die Körner über die gesamte Schichtdicke erstrecken.

Aus den Röntgendaten der Hochtemperaturauslagerung, den XPS-Messungen und den Hysteresen folgt, dass das Nd_2O_3 zum überwiegenden Teil aus dem freien Neodym in den Schichten gebildet wird. Sollte das Neodym aus der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase oxidieren, müssen als Reaktionsprodukte neben Nd_2O_3 auch Eisen oder ein Eisenoxid entstehen. In den Röntgenmessungen wurden keine Reflexe, die auf diese Phasen zurückführbar sind, beobachtet. Außerdem müsste das ferromagnetische Eisen und das ferrimagnetische Eisenoxid in den magnetischen Messungen parallel und senkrecht zur Substratnormalen durch einen Knick der Hysteresekurve bei kleinen Magnetfeldern (der weichen Schulter) beobachtbar sein. Da die Hysteresen jedoch ein magnetisch einphasiges Verhalten aufweisen, kann sich Eisen oder Eisenoxid nicht in nennenswerter Konzentration in den Schichten gebildet haben.

Als Folge der Auslagerungen wurde eine drastische Abnahme des Koerzitivfeldes beobachtet. Die Abnahme des Koerzitivfeldes kann durch eine Verringerung des Nukleationsfeldes z. B. durch eine weichmagnetische Phase oder Defekte in den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern erklärt werden. Da eine weichmagnetische, nicht an die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner austauschgekoppelte Phase auch nach langen Auslagerungszeiten nicht beobachtet wurde, wird für die Verringerung des Koerzitivfeldes die Bildung von Defekten verantwortlich gemacht. Während der Auslagerung können sich an der Oberfläche durch Oxidation weniger Monolagen Bereiche verringerter Kristallanisotropie bilden, die, wie im Theorieteil dargestellt, das Nukleationsfeld deutlich verringern. Effektiv ist dieser Mechanismus nur, wenn in den Schichten ein nukleationsdominierter Koerzitivitätsmechanismus vorliegt. Im folgenden Kapitel werden Untersuchungen zum Koerzitivitätsmechanismus der Schichten dargestellt. Für die beobachtete Absenkung des Koerzitivfeldes sind wenige nm große Defekte ausreichend, die durch die Oxidation der Oberfläche von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern gebildet werden können. Der Phasenanteil der sich bildenden weichmagnetischen Phasen ist zu klein, um in den Messungen, z. B. Röntgendiffraktometrie oder XPS-Messungen, beobachtet zu werden.

Es ergeben sich mehrere Anforderungen, um eine Nd-Fe-B-Schicht vor Oxidation zu schützen. Neben der Verwendung von reinen Targets und der Deposition in einer Umgebung mit möglichst geringem Sauerstoffpartialdruck sollte die Depositionszeit kurz sein und die Schicht nach der Deposition mit einer Schutzschicht versehen werden. Diese Schutzschicht muss gegen Sauerstoff

inert sein und darf nicht mit der Nd-Fe-B-Schicht reagieren. Eine bei Substrattemperaturen unterhalb von 250 °C direkt im Anschluss an die Nd-Fe-B Deposition abgeschiedene Cr-Schicht erfüllt diese Forderungen. Die geringe Depositionstemperatur wurde gewählt, um eine Interdiffusion zu verhindern und eine Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften, wie sie bei den auf Chrombuffern abgeschiedenen Schichten gefunden wurde, zu vermeiden. Andererseits ist das sich bildende Chromoxid stabil, um die Nd-Fe-B-Schicht vor Oxidation zu schützen. Trotz der großen Rauigkeit, die die Nd-Fe-B-Schichten aufweisen, ist eine Schichtdicke der Chromdeckschicht von 30 nm ausreichend. In einem Langzeitversuch wurde keine Änderung der magnetischen Eigenschaften über einen Zeitraum von 6 Monaten beobachtet. Ähnliche Ergebnisse zu den passivierenden Eigenschaften einer Chromschicht auf Nd-Fe-B-Schichten sind aus der Literatur bekannt [Parhofer 1998].

5 Epitaktische $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten

Ein Ergebnis der Untersuchung des Wachstums von Nd-Fe-B-Schichten auf den Tantalbuffern ist, dass die Körner bevorzugt mit der c-Achse parallel zur Substratnormalen aufwachsen. In diesem Kapitel wird untersucht, ob diese Schichten neben der Vorzugsorientierung parallel zur Substratnormalen auch eine Vorzugsorientierung senkrecht zur Substratnormalen aufweisen, d.h. epitaktisch wachsen können.

5.1 Wachstum des epitaktischen Tantalbuffers

Auf einkristallinen Substraten kann der Tantalbuffer epitaktisch aufwachsen. So wurde auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Substraten die Orientierungsbeziehung $(110)\langle 1\bar{1}0 \rangle \text{Ta} \parallel (0001)\langle 10\cdot0 \rangle \text{Al}_2\text{O}_3$ [O'Neal 1972] beobachtet. Da $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ eine dreizählige Symmetrie und der zur Messung benutzte (200) Reflex eine zweizählige Symmetrie besitzt, werden bei einer Messung der (200) Polfigur 6 Reflexe beobachtet (Abb. 5.1 (a)). Dies entspricht drei äquivalenten Orientierungen. Aus einer Polfigur kann sowohl die Verkippung der Richtung, die parallel zur Substratnormalen ist, als auch die Verdrehung der zu dieser Richtung senkrechten Ebene ermittelt werden. Die Halbwertsbreite der Reflexe in radialer Richtung wird durch die Verkippung verschiedener Körner verursacht während die Halbwertsbreite der Reflexe in tangentialer Richtung auf die Verdrehung der Körner zurückgeführt werden kann. Die Halbwertsbreite der Ta(110) Ebene für die Verkippung ist $2,6^\circ$ und für die Verdrehung $4,5^\circ$. Da die instrumentelle Verbreiterung des Texturgoniometers (gemessen an den Halbwertsbreiten des einkristallinen Substrates) etwa 1° beträgt, sind die tatsächlichen Werte für die Verkippung, bzw. Verdrehung der Ta(110) Ebene noch etwas kleiner. Neben der durch die Epitaxie begründeten scharfen Textur weist der Tantalbuffer, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, auch eine sehr glatte Oberfläche auf.

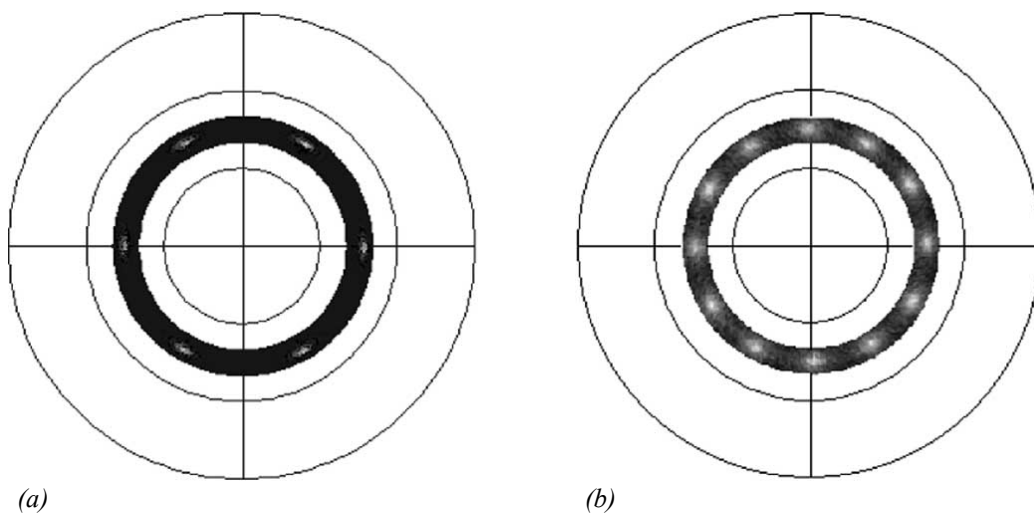


Abbildung 5.1. (a) Ta(200) Polfigur, auf einem $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ Substrat abgeschieden (b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(204)$ Polfigur von einer Schicht, die bei 650°C auf dem epitaktisch gewachsenen Ta Buffer (a) deponiert wurde.

5.2 Epitaktisches Wachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auf $\text{Ta}(110)$

5.2.1 Strukturelle Untersuchungen epitaktischer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten

Abbildung 5.2 zeigt ein Diffraktogramm einer Nd-Fe-B-Schicht, die bei einer Depositionstemperatur von 650 °C abgeschieden wurde. Neben den (00 l) Reflexen sind keine weiteren Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase zu beobachten. Da hieraus noch nicht geschlossen werden kann, dass die Schicht epitaktisch gewachsen ist, wurde eine Polfigur (Abb. 5.1 (b)) gemessen. Der für die Polfigurmessung verwendete (224) Reflex hat eine vierzählige Symmetrie mit einem rechten Winkel zwischen zwei äquivalenten Ebenen. Wegen der dreizähligen Symmetrie des $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ werden in der Polfigur 12 Reflexe beobachtet. Die Auswertung der Polfigur ergab für die Verkipfung der (00 l) Ebenen eine Halbwertsbreite von 3,5° und für die Verdrehung der Ebene 9°. Erwartungsgemäß liegen diese Werte leicht oberhalb von denen des Tantalbuffers. Die diskreten Reflexe in der Polfigur können nur durch epitaktisches Wachstum erklärt werden. Aufgrund der dreizähligen Symmetrie des $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ kann die Orientierungsbeziehung nicht eindeutig bestimmt werden. Sowohl $\langle 1\bar{1}0 \rangle \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \parallel \langle 1\bar{1}\sqrt{2/3} \rangle \text{Ta}$ als auch $\langle 1\bar{1}0 \rangle \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle \text{Ta}$ sind mögliche Orientierungsbeziehungen. Die $\text{Ta}(110)$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(001)$ Ebenen weisen dieselbe Oberflächensymmetrie (cmm2) auf. Da in der zweiten der beiden möglichen Orientierungsbeziehungen die Oberflächensymmetrien von $\text{Ta}(110)$ und $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(001)$ parallel liegen, sollte diese Beziehung energetisch begünstigt sein.

Im Diffraktogramm der Schicht sind neben den Reflexen des Substrates, des Tantals und des Neodyms weiterhin Reflexe einer unidentifizierten Phase zu erkennen. Die zu diesen Reflexen gehörenden Gitterabstände bilden einfache rationale Verhältnisse. Diese Reflexe gehören zu

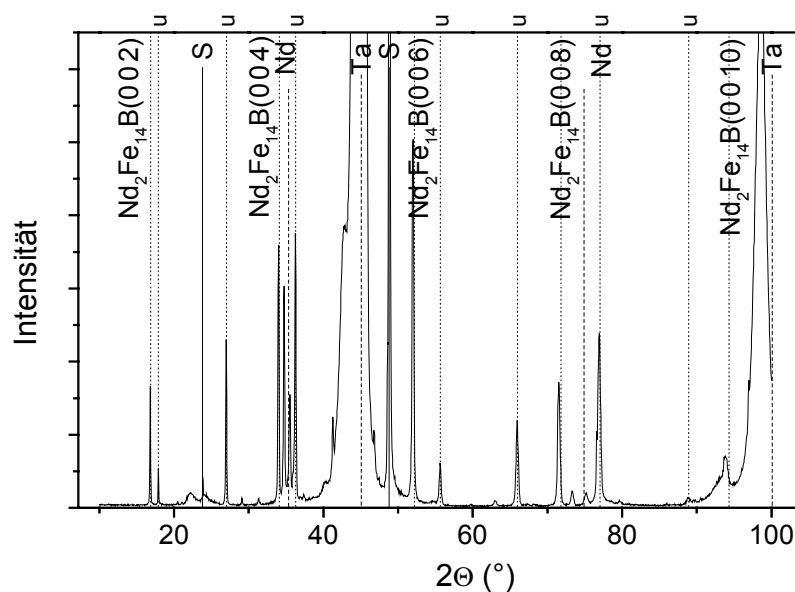


Abbildung 5.2. Diffraktogramm einer bei 650 °C deponierten nominell 300 nm dicken Schicht. Neben den Reflexen von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Neodym, des Tantalbuffers und des Substrates (S) werden weitere Reflexe einer nichtidentifizierten Phase (u) beobachtet.

einer Schar von parallelen Ebenen. Da diese Reflexe nicht indiziert werden können, kann nur eine untere Grenze für eine Gitterkonstanten angegeben und keine Aussage über die Symmetrie der Phase getroffen werden. Diese Informationen reichen bei weitem nicht für eine Phasenbestimmung aus. Abgesehen von den erwähnten Reflexen werden nur Reflexe sehr geringer Intensität beobachtet, die teilweise mit Nd_2O_3 -Reflexen indiziert werden können. Das Auftreten von Nd_2O_3 wäre aufgrund der hohen Depositionstemperatur der Schicht nicht überraschend.

5.2.2 Mikrostruktur epitaktischer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten

Die Topologie epitaktischer Schichten (Abb. 5.3) weist trotz einiger Gemeinsamkeiten starke Unterschiede zur Topologie der Schichten auf, wie sie bisher beobachtet wurde. Beiden Topologien gemeinsam sind die voneinander getrennt wachsenden Körner, die zu einer sehr rauen Schicht führen. In den epitaktischen Schichten unterscheidet sich allerdings die Form der Körner deutlich von der Form der Körner, wie sie bisher beobachtet wurden. Die Körner weisen einen quadratischen oder rechteckigen Grundriss auf. Die Oberfläche der Körner ist flach mit einigen kleinen aufliegenden Körnern. Häufig wird beobachtet, dass die Kanten verschiedener Körner zueinander parallel oder annähernd in Vielfachen von 30° zueinander stehen. Dies deutet darauf hin, dass jedes einzelne Korn an allen Seiten von niedrigindizierten Ebenen abgeschlossen wird und somit einen einzelnen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Kristallit darstellt. Die Vielfachen von 30° folgen aus der dreizähligen Symmetrie des $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, die über den Tantalbuffer weitergegeben wird.

Das Rückstreuелектроненbild (Abb. 5.3 (b)), das von S. Melcher und K. Khlopkov aufgenommen wurde, zeigt 3 deutlich voneinander verschiedene Kontraste. Da die Helligkeit eines Pixels der Aufnahme im Rückstreuелектроненmodus durch die mittlere Kernladungszahl an dieser Probenstelle bestimmt wird, weist die Schicht drei Bereiche mit deutlich unterschiedlicher Konzentration der Elemente auf. Die EDX-Analyse ergab, dass der Bereich (1) nur aus Tantal besteht. Obwohl auf den Tantalbuffer eine nominell 300 nm dicke Nd-Fe-B-Schicht deponiert wurde, ist das Tantal nicht überall bedeckt. Dies deutet einerseits auf eine geringe Benetzbarkeit von Neodym

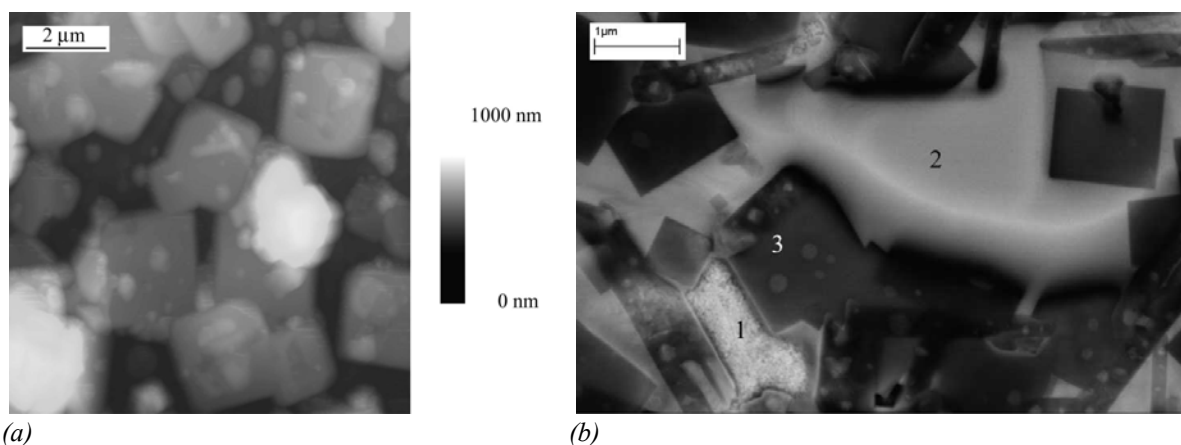


Abbildung 5.3. AFM-Aufnahme (a) einer nominell 300 nm dicken epitaktischen Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 650°C abgeschieden wurde. Rückstreuелектроненaufnahme (b) einer epitaktischen Schicht, die bei 630°C abgeschieden wurde. Bereich (1) kennzeichnet unbedecktes Tantal, Bereich (2) die neodymreiche Phase und Bereich (3) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -reiche Körner.

und Nd₂Fe₁₄B auf Tantal hin und belegt andererseits, dass die Diffusionswege bei der Depositionstemperatur von 630 °C mehrere 100 nm weit sein können. Aus diesen Gründen diffundiert das deponierte Material bis zu einem existierenden Keim oder Korn und trägt dort zum Wachstum bei. Dieser Prozess resultiert in einer Mikrostruktur mit einzeln stehenden Körnern und damit zu Schichten mit großer Rauigkeit. Im Bereich (2) befindet sich eine neodymreiche Phase, d.h. das überschüssig deponierte Neodym, das nicht zur Phasenbildung von Nd₂Fe₁₄B benötigt wird. Die Nd₂Fe₁₄B-Körner befinden sich in Bereichen, die mit (3) gekennzeichnet sind. Wie schon in der AFM-Aufnahme (Abb. 5.4 (a)) erscheinen diese Körner mit einem quadratischen Grundriss. Die Nd₂Fe₁₄B-Körner zeigen mit der Rückstreuoelektronenoberflächenbeugung (EBSD) keine Unterstruktur, d.h. diese Körner sind nicht aus mehreren Kristalliten zusammengesetzt. Aus diesem Grund kann man diese Körner als kleine Einkristalle betrachten. Zur Untersuchung dieser Schicht wurde in der Präparation auf die Chromdeckschicht verzichtet. Zur Vermeidung der Oxidation der Schicht wurde die Probe unmittelbar nach der Deposition aus der Depositionskammer aus- und in das Rasterelektronenmikroskop eingeschleust.

MFM-Aufnahmen von Dr. V. Neu an Körnern von epitaktischen Schichten (Abb. 5.4) zeigen ein Streifendomänenmuster, wie es für Nd₂Fe₁₄B-Kristallite bei Betrachtung in der leichten Richtung erwartet wird. Mit der mikromagnetischen Theorie lässt sich in Abhängigkeit von der Kornhöhe d die Domänenstreifenbreite W_0 berechnen:

$$W_0 = \sqrt{\frac{4\pi \cdot \mu_0}{1,7J_s^2} \cdot \gamma_{180^\circ} \cdot d} \quad (5.1)$$

Dabei ist γ_{180° die spezifische Energie einer 180° Domänenwand. Mit den Konstanten für Nd₂Fe₁₄B folgt für ein Korn der Dicke 1 µm, wie sie die untersuchten Körner aufweisen, eine Domänenstreifenbreite von etwa 300 nm, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen (Abb. 5.4 (b)) steht. Gleichung (5.1) setzt allerdings unendlich ausgedehnte Körner voraus. Bei endlich ausgedehnten Körnern ist der Einfluss der Korngrenzen, zu denen die Domänenwand im energetisch günstigsten Zustand rechtwinkelig stehen sollte, nicht zu vernachlässigen. Aus diesem Grund zeigt die MFM-Aufnahme kein streng periodisches Muster sondern leicht unregelmäßig geformte Domänen mit unterschiedlicher Breite.

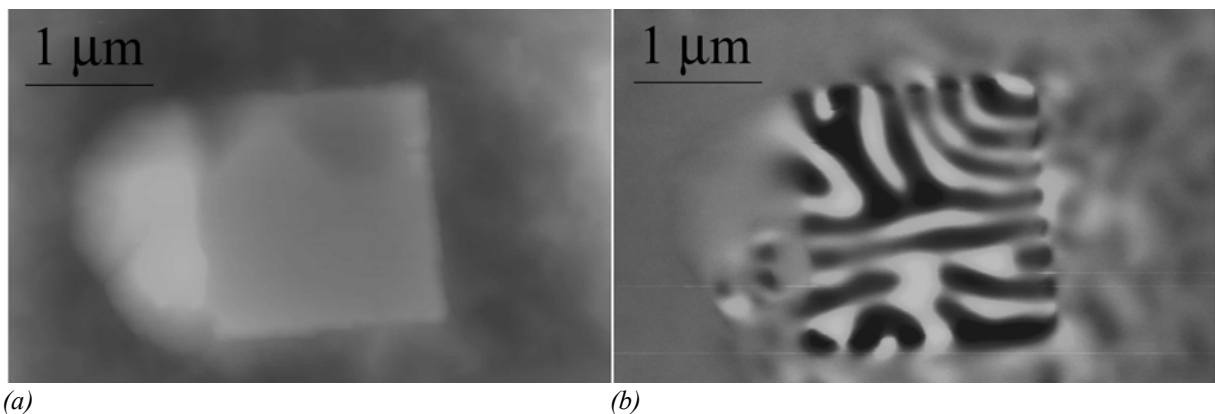


Abbildung 5.4. AFM- (a) und MFM-Aufnahme (b) eines Korns einer epitaktischen Schicht im nicht aufmagnetisierten Zustand.

5.2.3 Magnetische Eigenschaften epitaktischer Nd₂Fe₁₄B-Schichten

Abbildung 5.5 zeigt die Hysteresen einer epitaktischen Schicht. Die Ausrichtung aller magnetischen Momente ist parallel zur Substratnormalen. Die Ursache des Signals senkrecht zur Substratnormalen ist damit die reversible Rotation der Momente und der Kurvenverlauf ist ähnlich dem von Einkristallen (Abb. 2.3). Der extrapolierte Schnittpunkt mit der gemessenen Sättigungspolarisation liegt bei 7,5 T. Dieser Wert liegt zwischen dem Anisotropiefeld und dem Sättigungsfeld von Nd₂Fe₁₄B. Da die Kurve nur durch reversible Rotation bestimmt wird, sollte die Remanenz in der schweren Richtung und damit auch das Remanenzverhältnis 0 sein. Der für das Remanenzverhältnis bestimmte Wert von 0,03 entspricht diesen Erwartungen. Die Hysterese, die parallel zur Substratnormalen und damit parallel zur leichten Achse gemessen wurde, zeigt neben dem hohen Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnis ein sehr hohes Koerzitivfeld von etwa 1,7 T. Trotz des hohen Koerzitivfeldes ist die Schicht bereits bei 3 T gesättigt, d.h. alle irreversiblen Magnetisierungsvorgänge sind dann abgeschlossen. Da die Schicht nicht geschlossen ist und sich somit keine Domänen durch die gesamte Schicht bewegen können, sollten die Körner unabhängig voneinander ummagnetisiert werden. Aus der geringen Differenz zwischen Koerzitivfeld und dem Feld, bei dem die irreversiblen Ummagnetisierungsvorgänge abgeschlossen sind, folgt, dass die Mehrzahl der Körner bei etwa demselben angelegten Magnetfeld schaltet und das Schaltverhalten der Schicht, obwohl aus einzeln stehenden Kristalliten bestehend, homogen ist.

Zur Bestimmung des Koerzitivitätsmechanismus wurden bei verschiedenen Temperaturen die Hysteresen parallel zur Substratnormalen gemessen und das Koerzitivfeld bestimmt. Nach dem mikromagnetischen Modell (Kapitel 2.1.6) wurden diese Messungen mit

$$\mu_0 H_c = \alpha_\psi \alpha_K \mu_0 H_n - N_{\text{eff}} J_s \quad (5.2)$$

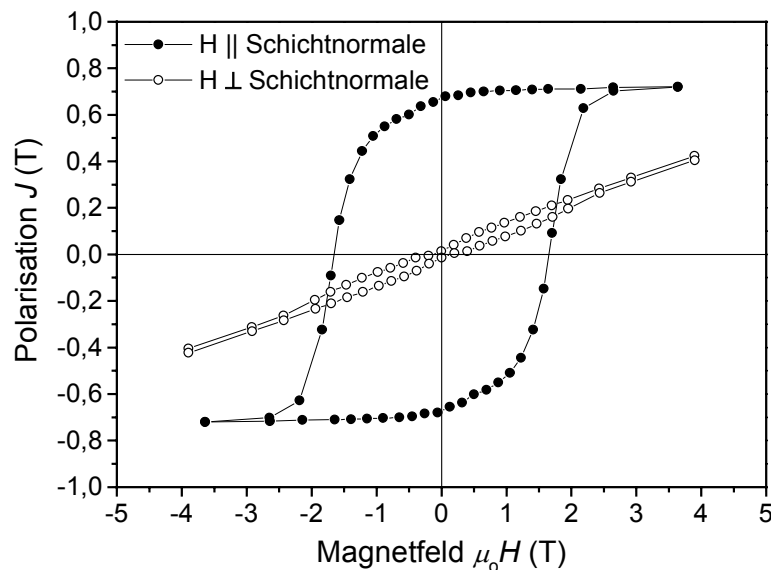


Abbildung 5.5. Hysteresmessungen einer nominell 300 nm dicken epitaktischen Schicht, die bei einer Depositionstemperatur von 650 ° abgeschieden wurde. Die Messung wurde mit $N = 0,5$ entschert.

ausgewertet (Abb. 5.6). Die Daten folgen über einen weiten Temperaturbereich einem linearen Zusammenhang. Die Auswertung mit dem nukleationsdominierten Koerzitivitätsmechanismus, Gleichung 5.2, ergab:

$$\alpha_\psi \alpha_K = 0,99 \pm 0,05 \quad N_{eff} = 2,14 \pm 0,16 \quad (5.3)$$

Da $\alpha_\psi \alpha_K > 0,4$ ist, kommt für diese Schicht nur der nukleationsdominierte Koerzitivitätsmechanismus in Betracht. Weil die magnetisch leichte Richtung der Domänen aufgrund des epitaktischen Wachstums der Körner sehr gut parallel zum angelegten Feld orientiert ist, ist die Fehlorientierung klein. Aus der Halbwertsbreite der Polfigurmessung folgt $\alpha_\psi = 0,9 \pm 0,1$. Damit folgt $\alpha_K = 1,1 \pm 0,1$. Nach Kapitel 2.1.6 kann daraus geschlussfolgert werden, dass in den Körnern keine ausgedehnten Bereiche mit reduzierter Kristallanisotropie existieren. Die Körner sind nach Gleichung 2.18 frei von ausgedehnten Defekten. Der effektive Entmagnetisierungsfaktor N_{eff} weist einen sehr hohen Wert auf. Demnach verursachen die Körner starke Streufelder. Dies ist in Übereinstimmung mit der AFM-Aufnahme der Schicht, die quaderförmige Körner mit Kanten und Ecken zeigt. Die Streufelder können an diesen Kanten und Ecken erhöht werden und damit Werte erreichen, die ein Vielfaches der eigentlichen Sättigungsmagnetisierung sind. Diese Streufelderhöhung an den Kanten der Körner wurde auch in den MFM-Aufnahmen beobachtet, bei denen der Kontrast zu den Kornkanten hin zunahm. Nach dem mikromagnetischen Modell wird das hohe Koerzitivfeld in den epitaktischen Schichten durch die Verhinderung der Bildung von umgekehrt magnetisierten Domänen erreicht (α_K liegt nahe bei Eins). Das theoretisch maximal mögliche Koerzitivfeld wird allerdings nicht erreicht, da die Körner sehr hohe Streufelder besitzen, die auf benachbarte Körner analog eines entmagnetisierenden Feldes wirken.

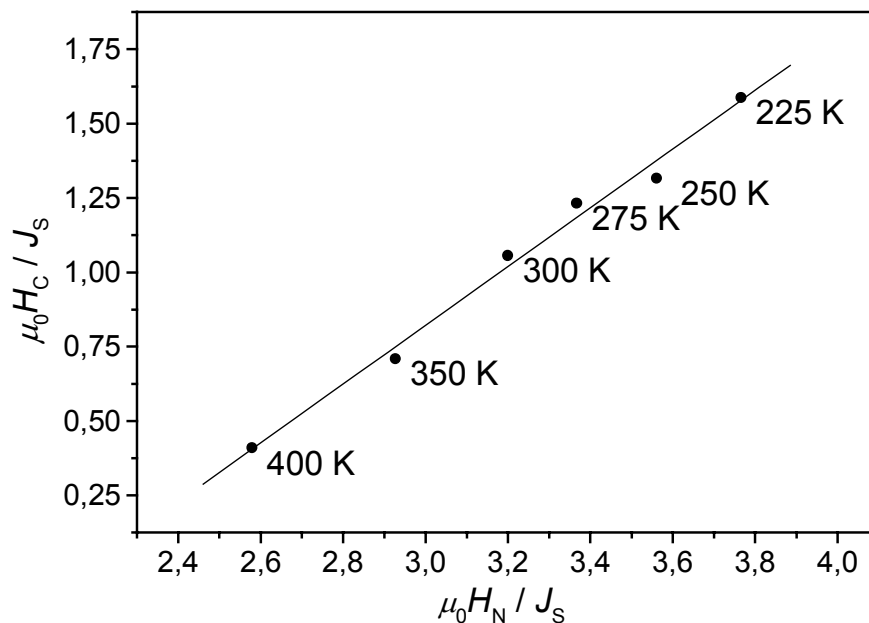


Abbildung 5.6. Auftragung der gemessenen temperaturabhängigen Koerzitivfelder über den berechneten temperaturabhängigen Nukleationsfeldern einer bei 650 °C deponierten Schicht. Beide Felder sind auf die temperaturabhängige Sättigungspolarisation normiert. Die eingezeichnete Gerade ist das Ergebnis eines linearen Fittes.

Neben dem nukleationsdominierten Koerzitivitätsmechanismus ist der pinningdominierten Koerzitivitätsmechanismus ein möglicher Mechanismus. Zur Überprüfung, ob dieser Mechanismus vorliegt, wurden die gemessenen temperaturabhängigen Koerzitivfelder entsprechend den Annahmen des pinningdominierten Koerzitivitätsmechanismus an dünnen oder dicken Ausscheidungen (Kapitel 2.1.6) aufgetragen. Dabei zeigte sich allerdings kein linearer Zusammenhang. Somit kann das Pinning die Koerzitivität der Schicht somit nicht erklären.

5.3 Intrinsische Eigenschaften epitaktischer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Schichten

Da in epitaktischen Schichten die magnetisch leichten Richtungen aller Körner parallel zueinander liegen, sind, ähnlich wie an Einkristallen, die intrinsischen Eigenschaften der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase einfach mess- und interpretierbar. Beispiele für solche Messungen der intrinsischen Eigenschaften sind die temperaturabhängige Sättigungsmagnetisierung oder insbesondere an $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ der Spinreorientierungsübergang. Abbildung 5.7 (a) zeigt die Messung der Magnetisierung parallel und senkrecht zur Substratnormalen. Die Messung senkrecht zur Substratnormalen wurde in einem angelegten Feld von 10 mT durchgeführt. Oberhalb der Spinreorientierungstemperatur bleibt die Magnetisierung klein und nahezu konstant. Unterhalb der Spinreorientierungstemperatur liegt die magnetisch leichte Richtung nicht mehr parallel zur c-Achse sondern auf einem Kegel. Der Öffnungswinkel dieses Kegels, der Spinreorientierungswinkel, nimmt dabei zu tieferen Temperaturen hin zu. Bei der Messung senkrecht zur Substratnormalen wird die Projektion des Kegels gemessen. Da diese mit zunehmendem Winkel größer wird, nimmt die Magnetisierung zu (Abb. 5.7 (a)). Unterhalb der Spinreorientierungstemperatur existieren auf dem Kegel aufgrund der Symmetrie der Gitterzelle vier äquivalente Richtungen minimaler Energie. Um den Effekt des sich öffnenden Spinreorientierungswinkels messen zu können, wurde ein kleines Magnetfeld angelegt, um so einen energetischen Unterschied zwischen den vier Richtungen zu erreichen und eine dieser Richtungen zu bevorzugen.

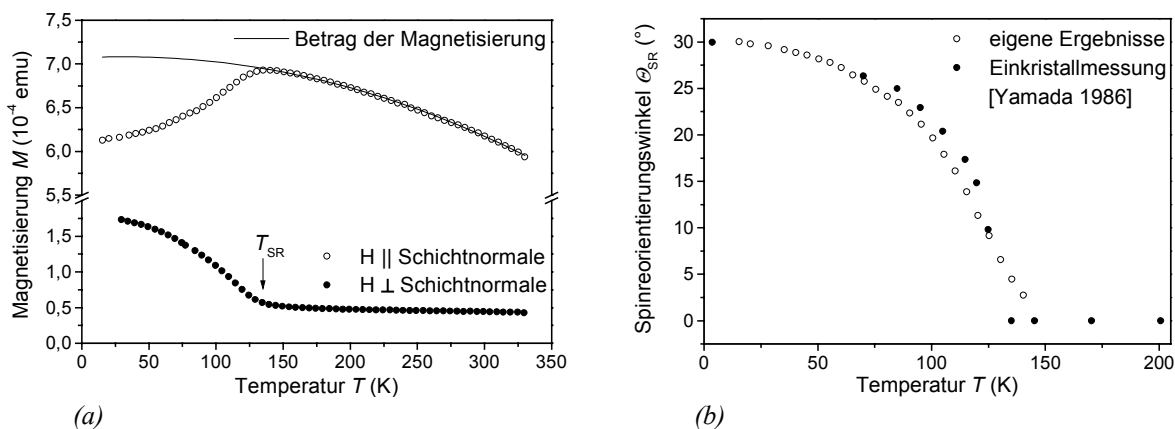


Abbildung 5.7. (a) Messung der Magnetisierung parallel zur Substratnormalen im Nullfeld nach der Sättigung bei 300 K und senkrecht zur Substratnormalen in einem Feld von 10 mT. Neben den Messungen ist der Betrag der Magnetisierung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, normiert auf den 300 K-Wert, eingezeichnet. (b) Auftragung des temperaturabhängigen Spinreorientierungswinkels nach Gleichung 5.4 und an Einkristallen gemessenen Daten.

Bei der Messung der Magnetisierung parallel zur Substratnormalen wird mit abnehmender Temperatur eine Zunahme der Magnetisierung bis zur Spinreorientierungstemperatur gemessen. Die Zunahme folgt dabei exakt dem Temperaturverlauf der Magnetisierung von Nd₂Fe₁₄B. Unterhalb der Spinreorientierungstemperatur nimmt die Magnetisierung der Schicht ab, da die leichte Richtung nicht mehr parallel zur Substratnormalen, sondern auf dem sich öffnenden Kegel liegt. Das gemessene Signal ist die Projektion der Gesamtmagnetisierung auf die Messrichtung. Damit kann aus dem gemessenen Signal und der bekannten Gesamtmagnetisierung von Nd₂Fe₁₄B mit

$$\cos \theta_{SR} = \frac{M_{\text{Messung}}}{M_{\text{Gesamtmagnetisierung}}} \quad (5.4)$$

der Spinreorientierungswinkel θ_{SR} berechnet werden (Abb. 5.7 (b)). Die berechneten Werte für den Spinreorientierungswinkel folgen den an Einkristallen gemessenen Werten. Wie auch bei Einkristallen erreicht der Spinreorientierungswinkel 30 ° bei 4,2 K.

5.4 Diskussion: epitaktische Schichten

Die epitaktischen Schichten wurden bei Depositionstemperaturen um 630 °C auf dem Tantalbuffer abgeschieden. Allerdings ist die geeignete Depositionstemperatur nicht die einzige Voraussetzung für das epitaktische Wachstum von Nd₂Fe₁₄B. Das epitaktische Wachstum wurde erst beobachtet, nachdem die Vakuumbedingungen verbessert und die Targets direkt vor der Deposition gereinigt wurden. Die Reinigung der Targets erfolgte durch Ablation durch den Laserstrahl, wobei das ablatierte Material zum Schutz des Substrates auf eine Blende deponiert wurde. Obwohl die Targets in der UHV-Kammer gelagert wurden, kann die Oberfläche oxidieren. Die Beobachtung der Sauerstoffanreicherung an der Schichtoberfläche durch Augerelektrovenspektroskopie zeigt, dass in kurzen Zeiträumen die Oberfläche oxidiert werden kann. Durch die Ablation von Oxiden von der Targetoberfläche vor der Deposition wird erreicht, dass von Beginn der Deposition nur die gewünschten Elemente Nd, Fe und B deponiert werden. Für das epitaktische Wachstum, bei dem die ersten Atomlagen entscheidend sind, ist die Verhinderung von Fremdphasen von ausschlaggebender Bedeutung.

Wie die Mikrostrukturuntersuchungen zeigen, weisen die Nd₂Fe₁₄B-Körner Abmessungen von über 1 µm auf. Damit sind diese Teilchen Mehrdomänenteilchen. So werden auch mit dem MFM Domänen in Nd₂Fe₁₄B-Körnern beobachtet, falls die Schicht noch keinem magnetischen Feld ausgesetzt war. Dennoch weisen die Schichten ein sehr hohes Koerzitivfeld auf, da in den Körnern keine ausgedehnten Defekte vorhanden sind. Wird das Korn einmal in einem Magnetfeld gesättigt, so werden alle Domänenwände aus dem Korn herausgeschoben und das Korn wird eindomänig. Da in defektfreien Körnern kein Bereich verringerter Kristallanisotropie vorliegt, wird die Bildung von Domänen mit umgekehrter Magnetisierung erschwert. Aus diesem Grund muss trotz großer Körner ein hohes Magnetfeld angelegt werden, um das Nukleationsfeld zu erreichen. Obwohl dieser Mechanismus keine Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Korngröße erwarten lässt, wurden an dünneren epitaktischen Schichten höhere Koerzitivfelder gemessen (Abb. 5.8). An diese Schicht mit einer nominellen Schichtdicke von 75 nm wurde ein Koer-

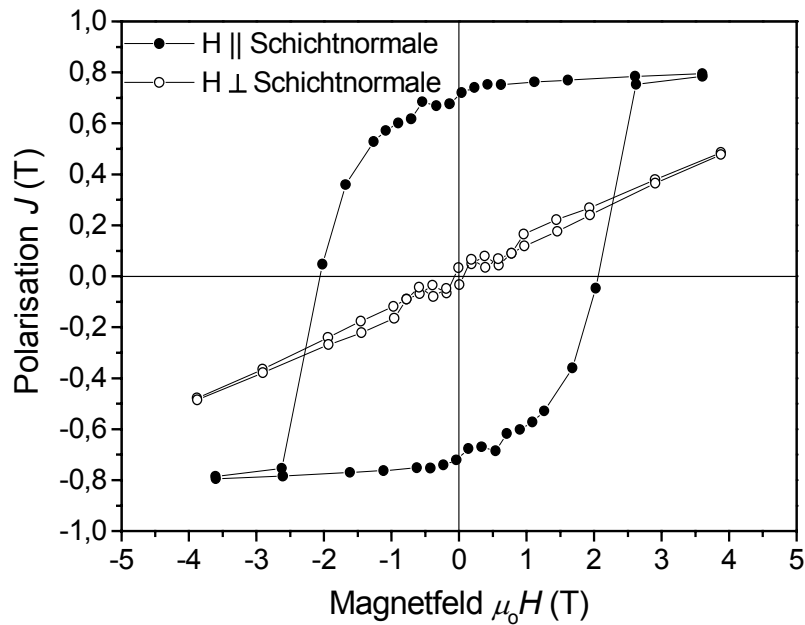


Abbildung 5.8. Hysteresmessungen einer nominell 75 nm dicken Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 630 °C abgeschieden wurde. Die Messungen wurden mit $N = 0,5$ entschert.

zitivfeld von etwa 2 T gemessen. Eine mögliche Erklärung liefern mikromagnetischen Rechnungen [Schmidts 1990]. In diesen Rechnungen wurden quaderförmige Körner, so wie sie in diesen Schichten vorliegen, modelliert und eine Zunahme des Koerzitivfeldes mit abnehmender Korngröße vorhergesagt. Epitaktische Schichten mit einzelnen isolierten einkristallinen Körnern bieten die Möglichkeit, in zukünftigen MFM-Untersuchungen das Ummagnetisierungsverhalten im Detail zu studieren und mit Modellrechnungen zu vergleichen.

6 Nd-Fe-B-Schichten auf amorphen Substraten

Da die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner auf dem Tantalbuffer wachsen, besteht kein direkter Einfluss des Substrates auf die Nd-Fe-B-Schicht. Die einzige Anforderung an das Substrat ist, dass der Tantalbuffer in der Orientierung aufwächst, die ein epitaktisches Wachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern ermöglicht. Diese Bedingung ist auf amorphen Substraten erfüllt. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel Schichten untersucht, die auf amorphen SiN-Substraten abgeschieden wurden. Darüber hinaus sind die SiN-Substrate sauerstofffrei, was den Schutz der Schichten vor Oxidation erheblich vereinfacht. Ein weiterer Grund, das Wachstum von Nd-Fe-B-Schichten auf amorphen Substraten zu untersuchen, liegt in der technischen Relevanz der hartmagnetischen Schichten. Geeignet sind insbesondere Substrate, die mit der Siliziumtechnologie vereinbar sind, d.h. auf Silizium basieren. In den folgenden Untersuchungen wird zudem der Einfluss des überschüssigen Neodyms dargestellt.

6.1 Phasenbildung und Mikrostruktur auf amorphen Substraten

Als Substrat wurde amorphes SiN auf einem Si(100)-Wafer benutzt. Die Dicke der amorphen SiN-Schicht liegt laut Hersteller bei 50 nm. Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 630 °C abgeschieden, da sich diese Depositionstemperatur als optimal für die Deposition von Nd-Fe-B-Schichten auf dem Tantalbuffer erwiesen hat. Bei der Deposition der Schichten wurde die Anzahl der Laserpulse auf das Eisen- bzw. das Eisen-Bor-Target unverändert gelassen. Zur Veränderung der Neodymkonzentration der Schichten wurde nur die Anzahl der Laserpulse auf das Neodymtarget verändert. Dies resultiert neben der veränderten Stöchiometrie der Schichten auch in einer sich mit der Stöchiometrie verändernden Schichtdicke.

Abbildung 6.1 zeigt einige Diffraktogramme dieser Serie. Neben den Reflexen des Siliziumwafers (S) sind die (110) und (220) Reflexe des Tantals, der (004) Reflex des Neodyms und die (00l) Reflexe von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zu beobachten. Es wurden keine Reflexe beobachtet, die auf andere Orientierungen des Tantals zurückzuführen sind, d.h. auch auf dem amorphen Substrat wächst das Tantal (110) orientiert auf. Allerdings sind die Intensitäten der Tantalreflexe klein. Ursachen können eine schlechte langreichweitige Ordnung in den Körnern oder kleine Körner sein. Auf diesem fasertexturierten Ta(110) wächst $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ c-Achsen orientiert auf. Außer den (00l) Reflexen sind keine weiteren Reflexe der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase zu beobachten. Auffallend ist die Abnahme der Intensitäten der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (00l) Reflexe mit abnehmender Neodymkonzentration. Die Intensität des Neodymreflexes nimmt mit sinkender Neodymkonzentration der Schicht ebenfalls ab. Bei einer Neodymkonzentration von etwa 15 at.% ist im Diffraktogramm kein Neodymreflex mehr sichtbar. Allerdings ist in diesem Diffraktogramm der $\alpha\text{-Fe}(110)$ Reflex als Schulter des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$ Reflexes zu erkennen, d.h. diese Schicht weist α -Eisen auf. Abgesehen von den erwähnten Reflexen werden weitere Reflexe geringer Intensität beobachtet, die nicht identifiziert werden konnten. In den Diffraktogrammen sind keine Nd_2O_3 -Reflexe zu erkennen.

Mögliche Gründe für das (110) orientierte Wachstum des Tantalbuffers wurden in Kapitel 2.2.2 dargestellt. Neben einem Wachstumsausleseprozess kann auch die Nukleation von Keimen mit

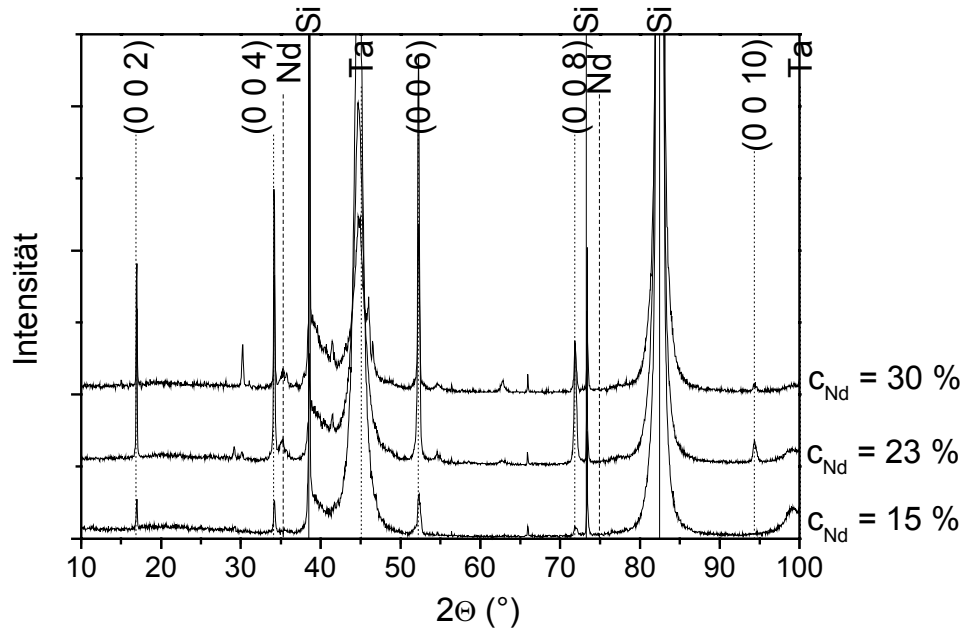


Abbildung 6.1. Diffraktogramme von Nd-Fe-B-Schichten, die mit unterschiedlichen Neodymkonzentrationen bei 630 °C abgeschieden wurden. Neben den (001) Reflexen von $Nd_2Fe_{14}B$ können die (004) und (008) Reflexe von Neodym sowie die Reflexe des Tantalbuffers und des Siliziumwafers (Si) identifiziert werden.

minimaler Grenzflächenenergie entscheidend für das Wachstum des Tantalbuffers sein. Häufig wird auf unterschiedlichen Substraten beobachtet, dass kurz Metalle in der (110) Orientierung aufwachsen, da die (110) Ebene die dichtest gepackte Ebene ist und daher eine geringe Grenzflächenenergie aufweist.

Zur Quantifizierung der Fasertextur wurden die Rockingkurven des Ta(110) und des $Nd_2Fe_{14}B$ (006) Reflexes gemessen (Abb. 6.2). Da in der Röntgenmessung die gesamte Schicht

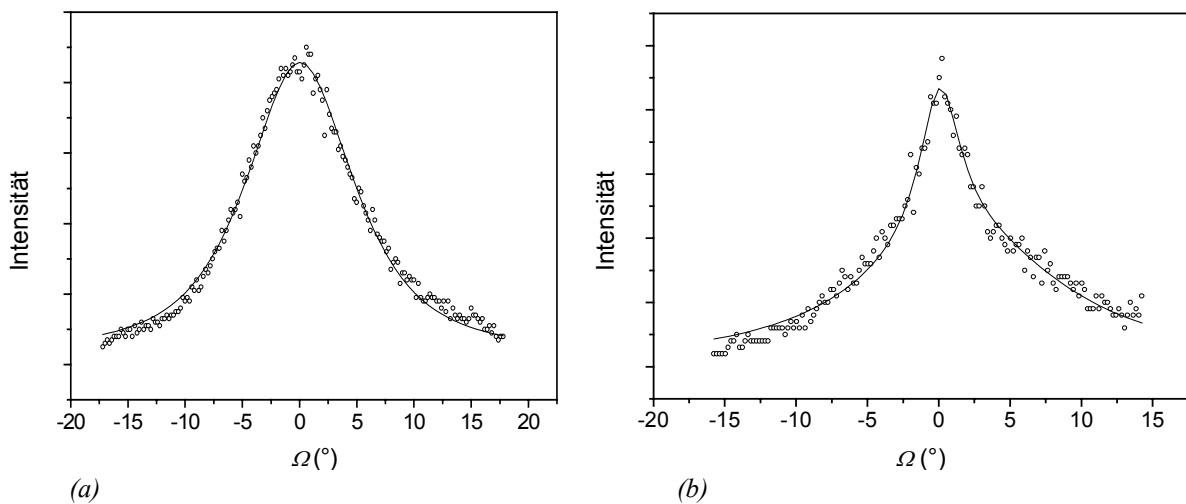


Abbildung 6.2. Rockingkurven des (a) Ta(110) und (b) $Nd_2Fe_{14}B$ (006) Reflexes der Schicht mit 30 at% Nd. Die Halbwertsbreite des Ta(110)-Reflexes liegt bei 11,4 °, die des $Nd_2Fe_{14}B$ (006)-Reflexes bei 6,6 °.

zum Signal beiträgt, gibt die Halbwertsbreite des Tantalreflexes nur einen mittleren Wert an und nicht den Wert an der Oberfläche der Tantalschicht. Die Halbwertsbreite an der Oberfläche kann durch die Messung an einer Schicht erhalten werden, die epitaktisch auf dem Tantal wächst. In diesem Fall wird die Orientierungsverteilung der Körner an der Oberfläche in die aufgewachsene Phase durch lokales epitaktisches Wachstum übertragen. Lokale Epitaxie bedeutet, dass jeder Keim epitaktisch auf einem Tantalkorn nukleiert. Da allerdings die Tantalschicht eine Fasertextur aufweist, wird die auf dem Tantal aufwachsende Schicht ebenfalls eine Fasertextur aufweisen. Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, kann $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ epitaktisch auf $\text{Ta}(110)$ aufwachsen. Die Messung der Rockingkurve zeigt, dass die Halbwertsbreite des $\text{Ta}(110)$ Reflexes mit $11,4^\circ$ über der des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$ Reflexes mit $6,6^\circ$ liegt. Dies entspricht einer deutlichen Verbesserung der Textur. Allerdings kann auch auf Tantalschichten ein orientierungsverbessernder Ausleseprozess während des Nd-Fe-B-Schichtwachstums eintreten. Daher entspricht die Halbwertsbreite des $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$ Reflexes nicht unbedingt der Halbwertsbreite des $\text{Ta}(110)$ an der Oberfläche des Tantalbuffers.

Die Mikrostruktur der Schichten (Abb. 6.3) gibt die an epitaktischen Schichten auf einkristallinen Substraten beobachtete Mikrostruktur nur unvollständig wieder, da der rechteckige Grundriss der Körner nur unvollständig ausgebildet ist. Ähnlich wie bei den Schichten, die auf einkristallinen Substraten abgeschieden wurden, sind auch an diesen Schichten einzeln stehende Körner zu beobachten. Allerdings unterscheidet sich die Mikrostruktur der neodymreichen Schichten (Neodymkonzentrationen von 20 % bis 30 %) von der Mikrostruktur der neodymärmeren Schichten. In den neodymreichen Schichten liegt die Korngröße nahezu unabhängig vom Neodymgehalt bei etwa $3\text{ }\mu\text{m}$. Die Rauigkeit der Schichten ändert sich nur wenig. Die z-Skala der AFM Aufnahmen variiert zwischen 800 nm und 600 nm . Bei einer Neodymkonzentration unterhalb von 20 % ist eine Veränderung der Mikrostruktur zu beobachten (Abb. 6.3 (b)). Die Korngröße nimmt deutlich ab und liegt bei diesen Schichten unter $1\text{ }\mu\text{m}$. Neben der kleineren Korngröße sind bei diesen Schichten die Gräben zwischen den Körnern nicht mehr deutlich ausgeprägt. Dies korrespondiert mit der abnehmenden Rauigkeit der Schichten, die z-Skala erstreckt sich nur noch über 200 nm .

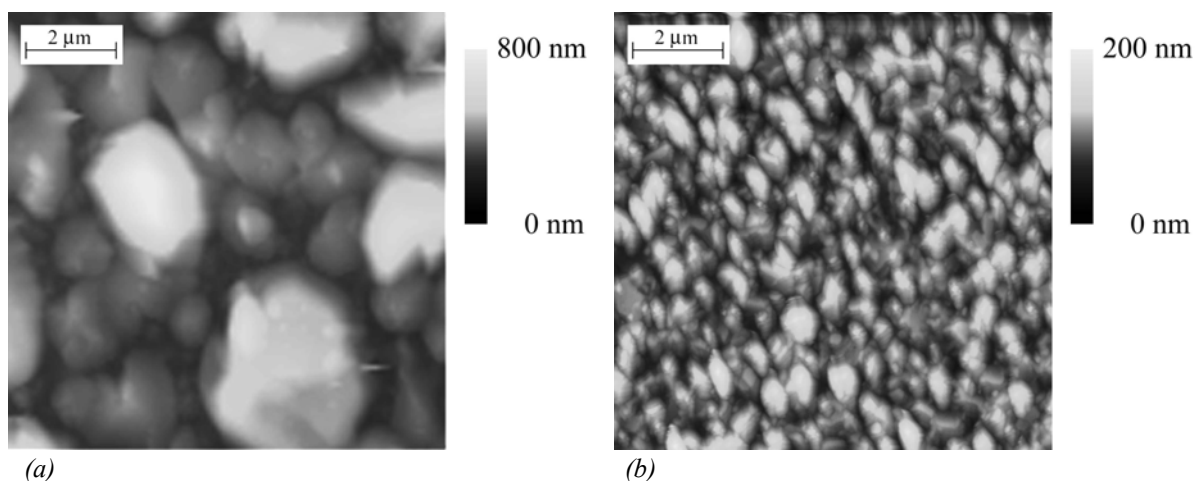


Abbildung 6.3. AFM-Aufnahmen der Schichten mit (a) $c_{\text{Nd}} = 30\%$ und (b) $c_{\text{Nd}} = 17\%$. Beide Schichten wurden bei 630°C abgeschieden.

6.2 Magnetische Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten auf amorphen Substraten

Die Hysteresen der Schichten, die auf dem amorphen Substrat abgeschiedenen wurden, ändern sich sowohl quantitativ als auch qualitativ mit der Neodymkonzentration. Bei hohen Neodymgehalten (Abb. 6.4 (a)) werden Hysteresen gemessen, die in der Richtung parallel zur Substratnormalen ein hohes Remanenz- zu Sättigungsverhältnis aufweisen. Senkrecht zur Substratnormalen ist die Hysterese nahezu geschlossen. Das Remanenzverhältnis als Maß der Textur liegt nahe bei Null. Mit abnehmendem Neodymgehalt bleibt das Koerzitivfeld zunächst konstant (bis zu einer Neodymkonzentration von etwa 23 %) und fällt danach ab (Abb. 6.4 (b)). Dabei bleibt die Form der Hysterese bis zu einer Neodymkonzentration von 17 % ähnlich wie der in Abbildung 6.4 (a) gezeigten, d.h. die Hysterese parallel zur Substratnormalen wird schmaler ohne dass sich das Remanenz- zu Sättigungsverhältnis ändert und die Hysterese senkrecht zur Substratnormalen bleibt unverändert. Unterhalb der Neodymkonzentration von 17 % verlieren die Hysteresen ihre hartmagnetische Charakteristik. Parallel zur Substratnormalen fällt die Polarisierung schon im ersten Quadranten ab. Das Koerzitivfeld fällt weiter auf unter 0,2 T. Senkrecht zur Substratnormalen öffnet sich die Hysterese und das Remanenzverhältnis steigt auf etwa 0,4. Das Koerzitivfeld wird in dieser Richtung größer und erreicht den Wert des Koerzitivfeldes parallel zur Substratnormalen. Die Ursache dieses Verhaltens liegt im Phasenanteil von weichmagnetischen α -Eisen in dieser Schicht, wie es schon im Diffraktogramm beobachtet wurde. Aus diesem Grund zeigt diese Schicht kein hartmagnetisches Verhalten mit einer Vorzugsorientierung parallel zur Substratnormalen.

Zur Untersuchung des Koerzitivitätsmechanismus an diesen Schichten wurde bei unterschiedlichen Temperaturen das Koerzitivfeld gemessen und nach Gleichung (5.2) aufgetragen (Abb. 6.5 (a) für eine Schicht mit 30 % Neodymkonzentration). Auftragungen der Messergebnisse unter der Annahme des pinningkontrollierten Koerzitivitätsmechanismus (sowohl an dünnen als auch an dicken Inhomogenitäten) ergaben keinen linearen Zusammenhang und können daher das

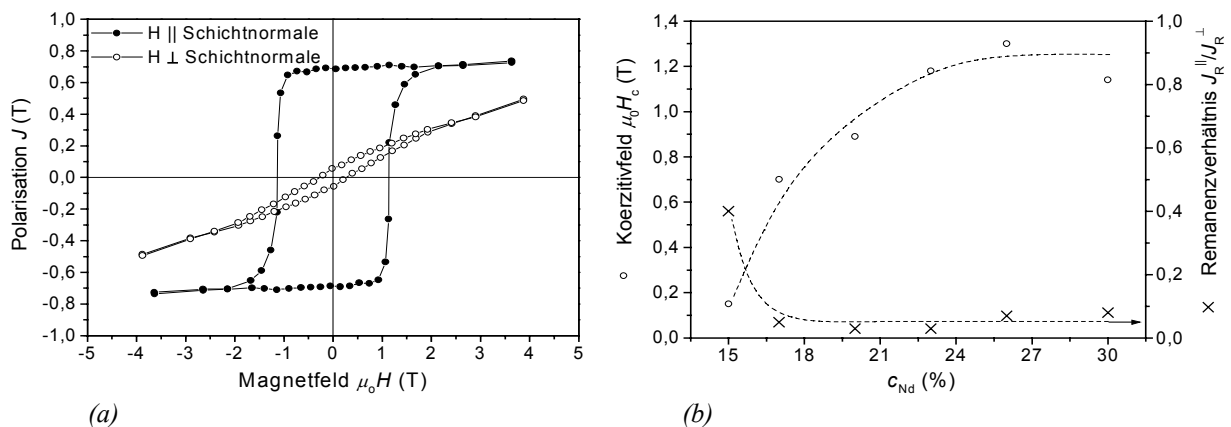


Abbildung 6.4. (a) Hysteresen der mit $c_{Nd} = 30\%$ deponierten Schicht. Die Schichtdicke beträgt etwa 100 nm. Die Hysteresen wurden mit $N = 0,5$ entschert. (b) Abhängigkeit des Koerzitivfeldes und des Remanenzverhältnisses von der Neodymkonzentration für die Schichten, die auf den amorphen Substrat deponiert wurden.

Ummagnetisierungsverhalten der Schicht nicht erklären. Deswegen wird im weiteren nicht auf diese Mechanismen eingegangen. Als Ergebnis der linearen Regression (Abb. 6.5 (a)) wurde $\alpha_K \alpha_\varphi = 0,64 \pm 0,04$ sowie $N_{\text{eff}} = 1,93 \pm 0,19$ erhalten. Da die Textur der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner in dieser Schicht schlechter ist als an den epitaktischen Schichten, die auf einem einkristallinen Substrat abgeschieden werden, ist α_φ kleiner als Eins. Eine Mittelung über die Verteilungswinkel unter Benutzung der röntgenographisch ermittelten Halbwertsbreite und der Winkelfunktion für α_φ , Gleichung (2.14), ergab ein mittleres $\langle \alpha_\varphi \rangle$ von 0,78. Damit ergibt sich für α_K ein Wert von etwa 0,82. Da α_K kleiner als Eins ist, sind die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner der auf einem amorphen Substrat abgeschiedenen Schicht nicht defektfrei, obwohl sie bei einer Depositionstemperatur abgeschieden wurde, bei der auf dem einkristallinen Substrat Schichten mit defektfreien $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner abgeschieden wurde. Der hohe Wert von N_{eff} ist, wie im Fall der epitaktischen Schichten auf einkristallinen Substraten, auf die Kanten und Ecken der einzeln stehenden Körner zurückzuführen. Obwohl die Körner auf dem amorphen Substrat in der AFM Aufnahme nicht mehr die Gestalt der Körner auf dem einkristallinen Substrat haben, sind die auf Nachbarkörner wirkenden Streufelder noch ähnlich.

An den Schichten mit geringerer Neodymkonzentration ist bis zu einem Neodymgehalt von 20 at.% keine qualitative Änderung der Ergebnisse zu beobachten (Abb. 6.5 (b)). Unterhalb eines Neodymgehaltes von 20 % ist ein gleichzeitiger und starker Abfall von $\alpha_K \alpha_\varphi$ und N_{eff} zu beobachten. Bei dieser Neodymkonzentration wird auch eine starke Änderung der Mikrostruktur beobachtet. Der Abfall des effektiv wirkenden Streufeldes kann durch die geschlossene Struktur der Schicht, die auf den AFM-Aufnahmen sichtbar wird, mit veränderter Korngröße, Kornverteilung und Kornform erklärt werden. Der veränderte Wert von $\alpha_K \alpha_\varphi$ könnte auch auf einen geänderten Koerzitivitätsmechanismus zurückgeführt werden. Für die Schicht mit 15 at.% Neodym wurde keine Analyse des Koerzitivitätsmechanismus durchgeführt, da diese Schicht neben $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auch α -Eisen als magnetische Phase enthält und somit das für eine Auswertung der Daten notwendige Nukleationsfeld nicht berechnet werden kann.

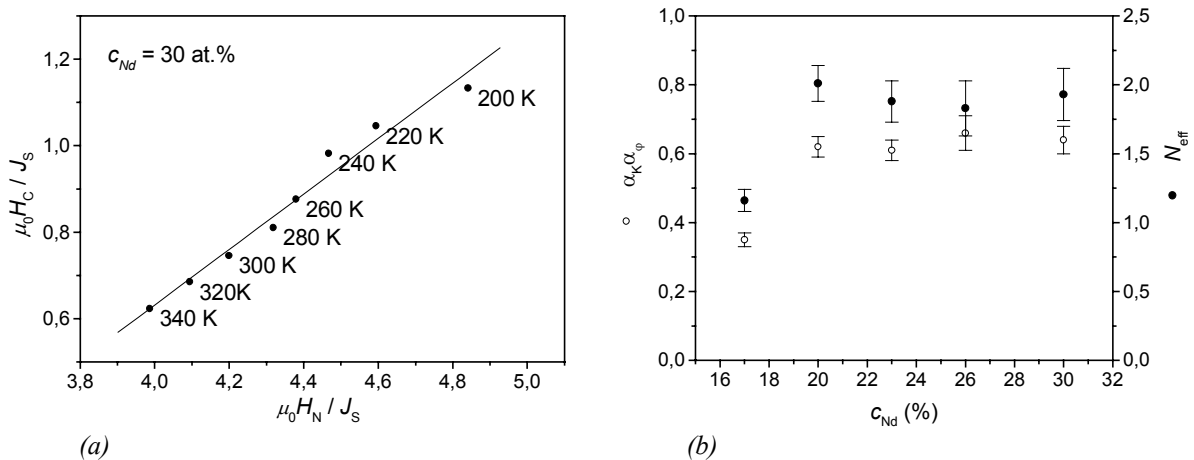


Abbildung 6.5: (a) Auftragung der temperaturabhängigen Koerzitivfelder über das temperaturabhängige Nukleationsfeld zur Bestimmung des Koerzitivitätsmechanismus nach dem mikromagnetischen Modell für die Schicht mit $c_{\text{Nd}} = 30 \%$. Die eingezeichnete Gerade ist das Ergebnis eines linearen Fittes nach Gleichung (5.2).

(b) Zusammenfassung der Ergebnisse für die Schichten mit unterschiedlicher Neodymkonzentration.

6.3 Diskussion: Nd-Fe-B-Schichten auf amorphen Substraten

Der Tantalbuffer wächst auf den amorphen SiN-Substraten (110) orientiert mit einer Fasertextur auf. Auf einem (110) orientierten Tantalkorn kann ein $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Korn epitaktisch wachsen. Aus dieser lokal möglichen Epitaxie resultiert die sehr gute Orientierung der c-Achsen der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner der gesamten Schicht. Diese Orientierung ist sowohl an den kristallographischen Daten als auch an den magnetischen Messungen zu beobachten.

Mit abnehmendem Neodymgehalt nimmt unter anderem die Reflexintensität in den Diffraktogrammen, die Korngröße und die Rauigkeit der Schichten ab. Neodym liegt in diesen Schichten in zwei Phasen vor. Einerseits ist dies die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase und andererseits ist es die neodymreiche Phase, die sowohl die Phasenbildung als auch die Mikrostruktur beeinflusst. Auslagerungsuntersuchungen an schmelzgesponnenen Bändern haben gezeigt, dass die hohe Beweglichkeit des Neodyms dazu führen kann, dass sich in neodymreichen Bändern $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei tieferen Temperaturen bilden kann. Das überschüssige Neodym unterstützt damit die Phasenbildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Dieser unterstützende Effekt wird mit der Reduzierung des Neodymgehaltes geringer. In den Schichten mit einem Neodymgehalt zwischen 30 at.% und 20 at.% wirkt sich dieser Effektes noch nicht deutlich auf die Mikrostruktur oder die magnetischen Eigenschaften aus. Deutlich wird dies jedoch bei Schichten mit Neodymkonzentrationen unterhalb von 20 at.% an den AFM Aufnahmen und erklärt die Veränderungen an den Diffraktogrammen und in den magnetischen Eigenschaften mit der starken Abnahme des Koerzitivfeldes. Eine weitere Verringerung der Neodymkonzentration führt (neben der Bildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) zur Bildung von $\alpha\text{-Fe}$. Obwohl die Reflexe von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(006)$ ($d = 2,032 \text{ \AA}$) und $\text{Fe}(110)$ ($d = 2,027 \text{ \AA}$) sehr eng beieinander liegen, ist in dieser Schicht der Eisenreflex deutlich erkennbar. Aufgrund des weichmagnetischen Eisens zeigen die Hysteresen kein ausgeprägtes hartmagnetisches Verhalten mehr. Die Schichten mit unterschiedlicher Neodymkonzentration wurden durch Veränderung der deponierten Menge an Neodym abgeschieden. Aus diesem Grund nimmt die Schichtdicke mit dem Neodymgehalt ab. Mit Ausnahme der Schicht mit dem geringsten Neodymgehalt, bei dem die hartmagnetischen Eigenschaften schlechter ausgeprägt sind, nimmt deshalb die remanente Polarisierung zu. Diese Schichten zeigen Hysteresen wie Abb. 6.4 (a) mit einem sehr hohen Sättigungs- zu Remanenzverhältnis. Die Abnahme der Schichtdicke aufgrund des abnehmenden Phasenanteils der neodymreichen Phase führt zu einer Zunahme der Sättigungspolarisation und damit auch der remanenten Polarisierung.

An den Schichten auf dem amorphen Substrat wurde ein kleineres $\alpha_K \alpha_\phi$ als an den Schichten auf dem einkristallinen Substrat bestimmt. Die Ursache dafür liegt nicht allein in der schlechteren Orientierung der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner, d.h. am kleineren α_ϕ , sondern auch darin, dass α_K in diesen Schichten kleiner als Eins ist. Dem mikromagnetischen Modell zufolge liegt dies an Defekten in den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern. Allerdings wurden die Schichten auf den unterschiedlichen Substraten unter gleichen Depositionstemperaturen und die neodymreichste Schicht auch mit der gleichen Stöchiometrie deponiert. Daher muss die Ursache für die Defekte in den $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körnern im unterschiedlich aufgewachsenen Tantalbuffer liegen. Der wesentliche Unterschied ist, dass auf den einkristallinen Substraten der Tantalbuffer epitaktisch wächst, was auf den amorphen Substraten nicht der Fall ist. Dies lässt unterschiedliche Korngrößen an der Oberfläche der Tantal-

schicht erwarten, wobei die Korngrößen auf dem amorphen Substrat deutlich kleiner sein sollten. In den ersten Stadien des Wachstums von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nukleieren Keime auf benachbarten Tantal-körnern. Zu einem späteren Zeitpunkt können diese Keime koaleszieren. Falls die Orientierung benachbarter Tantalkörner und damit auch benachbarter nukleierter $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner verschieden ist, entsteht in der Nahtstelle der koaleszierenden Körner eine Korngrenze und mithin ein Bereich verringerter Kristallanisotropie. An den Schichten auf den einkristallinen Substraten sollte dieser Effekt dagegen von untergeordneter Bedeutung sein, da die Korngrößen der Tantal-körner größer sind und somit deutlich weniger $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner miteinander koaleszieren können.

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit von den Depositionsbedingungen und der Einfluss der Grenzflächen auf die strukturellen, mikrostrukturellen und magnetischen Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten dargestellt. Die Bedeutung der Grenzflächen für dünne Schichten liegt in dem sehr hohen Verhältnis der Oberfläche zum Volumen der Probe, das ein Vielfaches des Verhältnisses an massiven Proben ist. In den Schichten, die in dieser Arbeit untersucht wurden, befindet sich der Großteil der Körner in Kontakt mit Grenzflächen. Daher können die Grenzflächen und deren Einflüsse nicht vernachlässigt werden. Andererseits erlaubt die Grenzfläche eine direkte Einflussnahme auf die Körner oder allgemeiner auf die Mikrostruktur und damit auf die magnetischen Eigenschaften. Die Nd-Fe-B-Schichten besitzen mit der Substratseite und der Schichtoberfläche zwei Grenzflächen. Dementsprechend werden auch die Wechselwirkungen mit dem Buffer zu den Grenzflächeneffekten gezählt, auch wenn die Auswirkung der Effekte nicht nur auf die Grenzfläche beschränkt ist.

Die Nd-Fe-B-Schichten wurden sowohl auf Chrom- als auch auf Tantalbuffern abgeschieden. Die Schichten, die auf dem Chrombuffer deponiert wurden, enthalten nach den Röntgenmessungen neben $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auch Fremdphasen und insbesondere Nd_2O_3 . Die auf Tantal deponierten Schichten zeigen erst bei Depositionstemperaturen oberhalb von $650\text{ }^\circ\text{C}$ Nd_2O_3 . In beiden Fällen verliert der Buffer seine Funktion als Oxidationsbarriere oberhalb einer kritischen Temperatur, die bei dem Tantalbuffer jedoch deutlich höher liegt. Die Schichten mit dem höchsten Koerzitivfeld wurden auf dem Chrombuffer zwischen $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $540\text{ }^\circ\text{C}$ deponiert. Während bei tiefen Depositionstemperaturen die Schichten magnetisch isotrop aufwachsen, entwickelt sich mit steigender Depositionstemperatur eine Vorzugsorientierung, die durch einen Wachstumsselektionsprozess erklärt werden kann. Unterstützt wird diese Annahme durch eine TEM-Aufnahme. Eine magnetische Anisotropie von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mit der leichten Achse parallel zur Substratnormalen bei der Deposition auf geheizte Substrate mit einem Chrombuffer wurde auch von verschiedenen Arbeitsgruppen [Parhofer 1996, Shima 1998, Jiang 2000, Melsheimer 2001] berichtet. Ebenso wurde das kolumnare Wachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ von anderen Arbeitsgruppen beobachtet [Tsai 2001]. Dieses kolumnare Wachstum hat anisotrope magnetische Eigenschaften zur Folge. Für eine genauere Untersuchung des anisotropen Wachstums sind weitere Arbeiten, insbesondere unter verstärkter Anwendung der Transmissionselektronenmikroskopie, notwendig.

In den magnetischen Messungen der Schichten, die auf dem Chrombuffer abgeschieden wurden, wurde bei den magnetisch anisotropen Schichten ein starker Abfall der Polarisierung bei kleinen Magnetfeldern beobachtet. Eine Ursache für diesen Abfall liegt in der starken Diffusion des Chroms in die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner. Einerseits substituiert das Chrom in der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase das Eisen und andererseits bilden sich Fremdphasen. Neben den Fremdphasen wurde auch schon bei niedrigen Depositionstemperaturen Nd_2O_3 in den Schichten gefunden, d.h. noch bevor die Phasenbildung von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ abgeschlossen ist, oxidiert schon das Neodym. Nd_2O_3 in den Schichten wurde auch von anderen Gruppen beobachtet, auch wenn über die Ursachen der Oxidation und über die Herkunft des Sauerstoffes wenig berichtet wird. Ein Abfall in den Hysteresemessungen, wie er an den hier untersuchten Schichten beobachtet wird, wird meistens nicht berichtet. Mögliche Gründe dafür können sein, dass in den meisten Arbeiten die Schichten deutlich dicker sind

(dann ist dieser Effekt entsprechend kleiner), bei niedrigeren Depositionstemperaturen abgeschieden wurden (damit ist die Diffusion in die Nd-Fe-B-Schicht geringer) bzw. die Schicht ein Koerzitivfeld von 0,5 T und darunter hat, so dass diese Schulter im Abfall der Polarisation nicht sichtbar wird.

Wie die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, ist ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Chrom- und dem Tantalbuffer, dass die Interdiffusion zwischen der Nd-Fe-B-Schicht und dem Buffer im Fall des Tantals geringer ist. Die Ursache dafür ist, dass das Tantal nicht in der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase substituiert wird. Dieses Material ist damit aufgrund seiner inerten Eigenschaften gegenüber der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase als Buffermaterial besonders geeignet. Das Problem der Oxidation der Nd-Fe-B-Schicht stellt sich jedoch auch bei den Schichten, die auf dem Tantalbuffer deponiert wurden. Oberhalb von 650 °C schützt der Tantalbuffer nicht mehr gegen Sauerstoffdiffusion vom Substrat in die Nd-Fe-B-Schicht. Allerdings liegt damit die kritische Depositionstemperatur deutlich höher als bei dem Chrombuffer.

Bei den Schichten auf dem Tantalbuffer wurde eine starke Abhängigkeit der Mikrostruktur von der Depositionstemperatur gefunden. Mit steigender Depositionstemperatur nimmt die Korngröße stark zu. Bei hohen Depositionstemperaturen wurde mit Hilfe von SEM und EDX nachgewiesen, dass die Nd-Fe-B-Schicht den Tantalbuffer nicht vollständig bedeckt. Dies weist auf ein nicht benetzendes Verhalten der Nd-Fe-B-Schicht auf Tantal hin. In diesem Fall besteht die thermodynamisch günstige Konfiguration in der Ausbildung einer möglichst kleinen Grenzfläche zwischen Nd-Fe-B und Tantal. Die Depositionsbedingungen, insbesondere die Depositionstemperatur und die Depositionsrate sind entscheidend für die Dichte der nukleierten Keime. Je höher die Depositionstemperatur ist, desto länger werden die Diffusionswege und die Dichte der nukleierten Keime nimmt ab. Bei der weiteren Deposition wird sich das neu deponierte Material bevorzugt an einen nukleierten Keim anlagern. Aus diesem Grund werden bei hohen Depositionstemperaturen einzelne isolierte Körner und damit eine zunehmende Rauigkeit der Schichten beobachtet.

Ein weiterer Effekt, der bei hohen Depositionstemperaturen auf dem Tantalbuffer beobachtet wurde, ist das epitaktische Wachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Das epitaktische Wachstum lässt sich unter der Annahme verstehen, dass die Grenzflächenenergie zwischen Ta(110) und dem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Korn minimal ist, wenn das $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Korn mit der beobachteten epitaktischen Orientierungsrelation aufwächst. Allerdings werden die Energieunterschiede zwischen verschiedenen orientierten nukleierten Keimen aufgrund der komplizierten Gitterzelle von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ erst bei größeren Keimgrößen anwachsen. Zum Erreichen des energetischen Minimums muss daher der gesamte Keim gedreht werden. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess liegt in der Größenordnung der Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion eines einzelnen Adatoms [Reiss 1968]. Daher wird die Energiebarriere erst bei höheren Substrattemperaturen überwunden werden. Da das epitaktische Wachstum nur an Schichten beobachtet wurde, die bei hohen Depositionstemperaturen abgeschieden wurden, zeigen diese Schichten auch immer die Mikrostruktur der isoliert voneinander stehenden Körner.

Das epitaktische Wachstum kann durch Fremdphasen oder -atome leicht negativ beeinflusst werden. Aus diesem Grund ist ein Buffermaterial wie Chrom, dass in die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner diffundieren und neue Phasen bilden kann, ungeeignet für das epitaktische Wachstum. Die Vermei-

dung von Fremdatomen, insbesondere in der Nukleationsphase stellt hohe Anforderungen an die Reinheit der Deposition. Die nötige Reinheit bei der Deposition mag ein Grund sein, warum in der Literatur nicht von epitaktischen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten berichtet wird. Die meisten Schichten, von denen Ergebnisse berichtet werden, sind gesputtert worden. Tatsächlich bleibt es fraglich, ob epitaktische Schichten mit Sputtermethoden abgeschieden werden können, da für das Sputtern in der Depositionskammer Drücke um 1 mbar notwendig sind.

Bei tieferen Depositionstemperaturen reicht die Kinetik nicht aus, um den thermodynamisch günstigsten Zustand, d.h. das epitaktische Wachstum, zu erreichen. Aus diesem Grund nimmt die Dichte der nukleierten Keime zu und die Schichten erscheinen bei tiefen Depositionstemperaturen als geschlossen. Ebenso ist die abnehmende Kinetik dafür verantwortlich, dass der energetisch tiefste Zustand der Grenzflächenenergie nicht erreicht wird und die Schichten nicht länger epitaktisch wachsen. Ungeachtet dessen nukleiert der Keim in Orientierungsbeziehungen, deren Grenzflächenenergie dem energetischen Minimum nahe kommen. Dies gilt für die (001) Ebene ohne Ausrichtung in der Substratebene und für die Kristallebenen, die nur gering von der (001) Ebene verkippt sind. Dies führt zum Wachstum von Körnern, deren kristallographische c-Achse parallel bzw. nahezu parallel zur Substratnormalen ausgerichtet ist. Diese Schichten sind texturiert und zeigen aus diesem Grund sehr hohe Remanenz- zu Sättigungspolarisationsverhältnisse. Bei weiter abnehmenden Depositionstemperaturen nukleieren die Keime in zunehmend ungünstigeren Orientierungsbeziehungen und die Textur der Schicht nimmt ab. Dennoch wird unabhängig von der Depositionstemperatur auf dem Tantalbuffer eine c-Achsen Textur beobachtet, was auch von anderen Arbeitsgruppen bestätigt wird [Piramanayagam 1999, Jiang 2000]. Aufgrund des bestimmenden Einflusses der Nukleation auf die kristallographischen und magnetischen Eigenschaften wurde keine Änderung der magnetischen Textur bei variiert Schichtdicke gefunden. Das zunehmende Koerzitivfeld der Schichten mit verringerter Schichtdicke ist auf die kleineren Körner in diesen Schichten zurückzuführen und kann mit verschiedenen Ummagnetisierungsmechanismen, siehe Kapitel 2.1.3, verstanden werden.

Die Körner in den epitaktischen Schichten sind defektarm, wie die Auswertung der temperaturabhängigen Koerzitivfelder nach dem mikromagnetischen Modell ergeben hat. Weiterhin ergaben diese Untersuchungen ein nukleationsdominiertes Ummagnetisierungsverhalten in diesen Schichten. Damit zeigen diese Schichten das gleiche Ummagnetisierungsverhalten wie die Sintermagnete. Wie auch in Sintermagneten sind die Körner in den epitaktischen Schichten etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ groß und voneinander isoliert. Daher sind die Schichten zwar epitaktisch, aber nicht einkristallin. Als Folge erreichen sie die Koerzitivfeldstärke von Sintermagneten und zeigen bei der Messung in der leichten Richtung nicht das Verhalten von Einkristallen.

Die remanente Polarisation der epitaktischen Schichten (Abb. 5.7 (a)) folgt zwischen 320 K und 150 K dem Temperaturverlauf, wie er an $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristallen gemessen wurde. Eine ähnliche Übereinstimmung der Schichtdaten mit Einkristalldaten wurde auch für den Temperaturverlauf des Öffnungswinkels der leichten Richtung unterhalb der Spinreorientierungstemperatur beobachtet. Bisher veröffentlichte Literaturdaten [Panagiotopoulos 1993, Keavney 1997] zeigten keine Übereinstimmung mit den Einkristallmessungen. Allerdings waren diese Schichten nicht epitaktisch und erreichten keinen ähnlich hohen Texturierungsgrad wie die hier abgeschiedenen Schichten. Die Abbildung 5.7 (b) zeigt eine Abweichung von den Ergebnissen der Einkristall-

messungen bei der Bestimmung der Spinreorientierungstemperatur. Die Ursache dafür kann in Messschwierigkeiten (das Signal einer Schicht ist sehr klein verglichen mit dem Signal eines Einkristalls) liegen. Eine andere Erklärung, die in der Literatur diskutiert wird [Panagiotopoulos 1993], führt die abweichende Spinreorientierungstemperatur auf den Einfluss der Formanisotropie zurück.

Aufgrund des epitaktischen Wachstums von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ auf Tantal(110) konnte auch auf amorphen Substraten eine sehr starke Vorzugsorientierung der leichten Achsen parallel zur Substratnormalen erreicht werden. Die auf diesen Substraten durchgeführte Analyse zum Einfluss des Neodymgehaltes zeigt, dass der Neodymgehalt einen starken Einfluss auf die Mikrostruktur hat. Die Ursache liegt in der hohen Beweglichkeit der Neodymatome, durch die die Phasenbildung und das Kornwachstum von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ unterstützt wird. Mit abnehmendem Neodymgehalt wird ähnlich wie bei Parhofer et al. [Parhofer 1996] eine Zunahme der Remanenz und eine Abnahme des Koerzitivfeldes gefunden. Die Analyse des Koerzitivitätsmechanismus ergab, dass die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner trotz der hohen Depositionstemperatur nicht defektfrei sind. Bei geringem Neodymgehalt - wenig oberhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung - werden Werte für $\alpha_K\alpha_i$ und N_{eff} erhalten, die von Melsheimer et al. [Melsheimer 2001] für stöchiometrische Schichten berichtet werden. Eine Änderung des Koerzitivitätsmechanismus bei geringen Neodymüberschüssen [Melsheimer 2001] kann nicht ausgeschlossen werden. An Schichten mit hohem Neodymgehalt zeigen diese Untersuchungen, dass hochkoerzitive und hochremanente Schichten auch auf amorphen Substraten deponiert werden können. Der mit diesem Ansatz erzielte hohe Texturierungsgrad sollte in Zukunft auch die Abscheidung dicker, hochremanenter Schichten ermöglichen, wie sie für mikroelektromechanische Bauelemente benötigt werden.

Das epitaktische Wachstum ist ein Beispiel, wie durch die direkte Beeinflussung von jedem Korn durch eine Grenzfläche die Mikrostruktur und damit auch die magnetischen Eigenschaften beeinflusst bzw. stark verbessert werden können. Ein weiteres Beispiel für die direkte Beeinflussung einer Mehrzahl von Körnern ist die Oxidation, die allerdings zu einer starken Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften führt. In den hier untersuchten Schichten ist die Schichtdicke so gewählt, dass durch die Oxidation die Mehrzahl der Körner betroffen wird und damit die Folgen für die magnetischen Eigenschaften direkt beobachtbar sind. An massiven Proben wird die Beobachtung dieser Effekte durch eine große Anzahl nicht betroffener Körner erschwert.

Wie bei den Untersuchungen der in-situ und ex-situ ausgelagerten Schichten beobachtet wurde, fällt das Koerzitivfeld stark ab. Demgegenüber ändert sich allerdings die Sättigungspolarisation mit der Auslagerungszeit der Schicht nur minimal. Ebenso bleiben die Magnetisierungsmessungen in der schweren Richtung nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten nahezu unverändert. Aus diesen Gründen wird ein großer Volumenanteil der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner durch die Oxidation in den beobachteten Zeiten nicht beeinflusst. Da dennoch der Phasenanteil von Nd_2O_3 stark zunimmt, wird hauptsächlich das Neodym oxidiert, das nicht in der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase gebunden ist. Die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase wird allerdings nicht von der Oxidation verschont. Durch die Oxidation werden an den Körnern Defekte erzeugt, die zu einer Verringerung des Nukleationsfeldes führen. Obwohl von der Oxidation nur ein kleiner Volumenanteil der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner betroffen ist, fällt das Koerzitivfeld in den nukleationsdominierten Schichten deutlich ab. Wie Parhofer et al. [Parhofer 1998] zeigten, kann dieser Prozess durch die Deposition einer Cr-Schutzschicht, die

die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Körner vor Oxidation schützt, verhindert werden. So wurde auch in dieser Arbeit an Schichten, die mit einer Chromschuttschicht bedeckt wurden, keine Änderung der magnetischen Eigenschaften in einem Zeitraum von 6 Monaten festgestellt.

In allen hier untersuchten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Schichten ist die Sättigungspolarisation kleiner als durch den Phasenanteil von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in den Schichten zu erwarten ist. Dies ist unabhängig von Buffer, Depositionszeit oder Schichtdicke. Eine Ursache liegt in der ungenauen Bestimmung des deponierten Volumens, das für die Umrechnung der magnetischen Messung (in emu) in die Polarisation nötig ist. Auch können sich während der Deposition nichtmagnetische Fremdphasen bilden, die die Sättigungspolarisation verringern. Obwohl die Sättigungspolarisation der Schichten von dem Literaturwert $J_S = 1,61 \text{ T}$ abweicht, ist dies nicht auf geänderte intrinsische Eigenschaften der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase in Schichten zurückzuführen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen auf, wie hochkoerzitive und hochtexturierte Nd-Fe-B-Schichten abgeschieden werden können. Dafür ist eine hohe Reinheit sowohl in der Depositionskammer als auch der Targets notwendig. Dies gilt speziell für die Oberfläche der Targets, die möglichst direkt vor der Schichtabscheidung gereinigt werden müssen. Essentiell ist es, einen inerten Buffer wie Tantal zu benutzen, bei dem es zu keiner Interdiffusion mit $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ kommt. Nach der Schichtdeposition muss die Schicht vor der Kontamination an Luft z. B. durch eine Chromschuttschicht geschützt werden. Die besten magnetischen Eigenschaften werden an epitaktischen Schichten erzielt, da diese Schichten aufgrund der Textur hohe Remanenzen aufweisen. Wie in Nd-Fe-B-Sintermagneten kann das Koerzitivfeld der Schicht durch defektfreies Wachstum der Körner erhöht werden. Dadurch wird in einem aufmagnetisierten Korn die Nukleation von Bereichen mit umgekehrtem Vorzeichen der Magnetisierung erschwert. Durch einzeln stehende Körner mit Korngrößen um $2 \mu\text{m}$ wird erreicht, dass die Körner nach dem Aufmagnetisieren eindomänig sind. In den quaderförmigen Körnern, die eine Folge des epitaktischen Wachstums sind, entstehen jedoch große Streufelder. Für eine weitere Steigerung des Koerzitivfeldes sind abgerundete Kornformen erforderlich. Im Hinblick auf Anwendungen dieser Schichten in mikroelektromechanischen Bauelementen sind Schichten mit einer homogenen Magnetisierung auf der Mikrometerskala notwendig.

Literaturverzeichnis

- Abache 1986 C. Abache und J. Oesterreicher, "*Magnetic anisotropies and spin reorientation of $R_2Fe_{14}B$ -type compounds*", J. Appl. Phys. **60** (1986) 3671
- Abraham 1960 C. Abraham und A. Aharoni, "*Linear Decrease in the Magnetocrystalline Anisotropy*", Phys. Rev. **120** (1960) 1576
- Aharoni 1958 A. Aharoni und S. Shtrikman, "*Magnetization Curve of the Infinite Cylinder*", Phys. Rev. **109** (1958) 1522
- Aharoni 1960 A. Aharoni, "*Reduction in Coercive Force Caused by a Certain Type of Imperfections*", Phys. Rev. **119** (1960) 127
- Ahmad 1996 I. Ahmad, H.A. Davies und R.A. Buckley, "*The effect of Nd content on the structure and properties of melt spun Nd-rich NdFeB alloys*", J. Magn. Magn. Mater. **157** (1996) 31
- Bolzoni 1987 F. Bolzoni, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, O. Moze und L. Pareti, "*3d magnetism in $R_2Fe_{14}B$ compounds*", J. Magn. Magn. Mater. **66** (1987) 158
- Boyd 1987 I.W. Boyd, "*Laser processing of thin films and microstructures*", Springer Berlin, Heidelberg, New York (1987)
- Burzo 1998 E. Burzo, "*Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys*", Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 1099
- Cadieu 1986 F.J. Cadieu, T.D. Cheung und L. Wickramasekara, "*Magnetic properties of sputtered Nd-Fe-B films*", J. Magn. Magn. Mater. **54** (1986) 535
- Cadogan 1988 J.M. Cadogan, J.P. Gavigan, D. Givord und H.S. Li, "*A new approach to the analysis of magnetisation measurements in rare earth/transition-metal compounds: application to $Nd_2Fe_{14}B$* ", J. Phys. F **18** (1988) 779
- Cadogan 1992 J.M. Cadogan, D. Givord, H.S. Li, M.F. Rossignol und D.W. Taylor, "*Direct determination of the domain wall energies and width in two-sublattice magnetic systems: application to $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Pr$ and Dy)*", Proc. 7th. Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys (1992) 57
- Campbell 1972 I.A. Campbell, "*Indirekt exchange for rare earth in metals*", J. Phys. F: Met. Phys. **2** (1972) L47
- Castaldi 2002 L. Castaldi, private Mitteilung
- Coehoorn 1991 R.L. Coehoorn in G.J. Long und F. Grandjean (Editoren), "*Supermagnets, Hard Magnetic Materials*", Kluwer Academic Publishers (1991)
- Coey 1996 J.M.D. Coey (Editor), "*Rare-earth Iron Permanent Magnets*", Clarendon Press Oxford (1996)

- Coey 1999 J.M.D. Coey, *"Whither magnetic materials?"*, J. Magn. Magn. Mater. **196** (1999) 1
- Croat 1984 J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee und F.E. Pinkerton, *"High energy product Nd-Fe-B permanent magnets"*, Appl. Phys. Lett. **44** (1984) 148
- Croat 1985 J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee und F.E. Pinkerton, *"Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited)"*, J. Appl. Phys. **55** (1985) 2078
- du Trémolet de Lacheisserie 2002 É. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux und M. Schlenker (Editoren), *"Magnetism I - Fundamentals"* und *"Magnetism II - Materials and Applications"*, Kluwer Academic Publishers (2002)
- Fähler 1996 S. Fähler und H.U. Krebs, *"Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals"*, Appl. Surf. Sci. **96** (1996) 61
- Fähler 1997 S. Fähler, M. Störmer und H.U. Krebs, *"Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals"*, Appl. Surf. Sci. **109/110** (1997) 433
- Fähler 1998 S. Fähler, *"Der Einfluss der kinetischen Energie auf das Wachstum laser-deponierter metallischer Schichten und Schichtpakete"*, Dissertation, Universität Göttingen (1998)
- Franse 1996 J.J.M. Franse und R.J. Radwański, *"Intrinsic magnetic properties"*, in [Coey 1996]
- Frei 1957 E.H. Frei, S. Shtrikman und D. Treves, *"Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles"*, Phys. Rev. **106** (1957) 446
- Gasgnier 1986 M. Gasgnier, C. Colliex und T. Manoubi, *"Amorphous and crystalline properties of thin films of NdFe(B)"*, J. Appl. Phys. **59** (1986) 989
- Geurtsen 1996 A.J.M. Geurtsen, J.C.S. Kools, L. de Wit und J.C. Lodder, *"Pulsed laser deposition of permanent magnetic Nd₂Fe₁₄B thin films"*, Appl. Surf. Science **96** (1996) 887
- Givargizov 1991 E.I. Givargizov, *"Oriented crystallization on amorphous substrates"*, Plenum Press (1991)
- Givord 1984a D. Givord, H.S. Li und J.M. Moreau, *"Magnetic properties and crystal structure of Nd₂Fe₁₄B"*, Solid State Comm. **50** (1984) 497
- Givord 1984b D. Givord, H.S. Li und R. Perrier de la Bâthie, *"Magnetic properties of Y₂Fe₁₄B and Nd₂Fe₁₄B single crystals"*, Solid State Comm. **51** (1984) 857
- Givord 1987 D. Givord, A. Lienard, P. Tenaud und T. Viadieu, *"Magnetic viscosity in Nd-Fe-B sintered magnets"*, J. Magn. Magn. Mater. **67** (1987) L281

- Givord 1988 D. Givord, P. Tenaud und T. Vadiou, "*Coercivity Mechanisms in Ferrite and Rare Earth Transition Metal Sintered Magnets*", IEEE Trans. Magn. **24** (1988) 1921
- Greene 1994 J.E. Greene, "*Nucleation, film growth and microstructural evolution*", in "*Handbook of deposition technologies for films and coatings*", Editor: R.F. Bunshah, Noyes Publications (1994)
- Grönfeld 1989 M. Grönfeld und H. Kronmüller, "*Calculation of strayfields near grain edges in permanent magnet materials*", J. Magn. Magn. Mater. **80** (1989) 223
- Grössinger 1986 R. Grössinger, R. Krewenka, S.K. Sun, R. Eibler, H.R. Kirchmayr und K.H.J. Buschow, "*Magnetic Phase Transitions and Magnetic Anisotropy in $Nd_2Fe_{14-x}Co_xB$ Compounds*", J. Less-Common Met. **124** (1986) 165
- Gutfleisch 1996 O. Gutfleisch und I.R. Harris, "*Fundamental and practical aspects of the hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination process*", J. Phys. D: Appl. Phys. **29** (1996) 2255
- Gutfleisch 2000 O. Gutfleisch, "*Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing*", J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) R157
- Hadjipanayis 1996 G.C. Hadjipanayis, "*Microstructure and magnetic domains*", in [Coey 1996]
- Herbst 1984 J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton und W.B. Yelon, "*Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$* ", Phys. Rev. B **29** (1984) 4176
- Herbst 1991 J.F. Herbst, " *$R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects*", Rev. Mod. Phys. **63** (1991) 819
- Herzer 1986 G. Herzer, W. Fernengel und E. Adler, "*On the theory of nucleation fields in uniaxial ferromagnets*", J. Magn. Magn. Mater. **58** (1986) 48
- Hilzinger 1975 H.R. Hilzinger und H. Kronmüller, "*Investigation of bloch-wall-pinning by antiphase boundaries in RCo_5 -compounds*", Phys. Lett. A **51** (1975) 59
- Hock 1988 S. Hock, "*Züchtung und magnetische Eigenschaften von $(Fe,Al)_{14}(Nd,Dy)_2B$ – Einkristallen*", Dissertation, Universität Stuttgart (1988)
- Huang 2002 X.J. Huang, S.Y. Xu, C.K. Ong, Z. Yang, L. Si und Y. Li, "*Dependence of pulsed laser deposition parameters on the microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B thin films grown at high substrate temperature*", J. Appl. Phys. **91** (2002) 4666

- Jiang 2000 H. Jiang und M.J. O'Shea, "*Structure and magnetic properties of NdFeB thin films with Cr, Mo, Nb, Ta, Ti and V buffer layers*", J. Magn. Magn. Mater. **212** (2000) 59
- Keavney 1996 D.J. Keavney, E.E. Fullerton, J.E. Pearson und S.D. Bader, "*Magnetic properties of c-axis textured Nd₂Fe₁₄B thin films*", IEEE Trans. Magn. **32** (1996) 4440
- Keavney 1997 D.J. Keavney, E.E. Fullerton, J.E. Pearson und S.D. Bader, "*High-coercive, c-axis oriented Nd₂Fe₁₄B films grown by molecular beam epitaxy*", J. Appl. Phys. **81** (1997) 4441
- Kelly 1985 R. Kelly und J.E. Rothenberg, "*Laser sputtering : Part III. The mechanism of the sputtering of metals at low energy densities*", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **7** (1985) 755
- Kelly 1988 R. Kelly und R.W. Dreyfus, "*Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with Knudsen-layer formation taken into account*", Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **32** (1988) 341
- Kittel 1949 C. Kittel, "*Physical Theory of Ferromagnetic Domains*", Rev. Mod. Phys. **21** (1949) 541
- Kneller 1962 E. Kneller, "*Ferromagnetismus*", Springer Verlag (1962)
- Knoch 1996 K.G. Knoch, "*Phase relations*", in [Coey 1996]
- Kronmüller 1985 H. Kronmüller, "*The Nucleation Fields of Uniaxial Ferromagnetic Crystals*", phys. stat. sol. (b) **130** (1985) 197
- Kronmüller 1987a H. Kronmüller, K.D. Durst und G. Martinek, "*Angular Dependence of the Coercive Field in Sintered Fe₇₇Nd₁₅B₈ Magnets*", J. Magn. Magn. Mater. **69** (1987) 149
- Kronmüller 1987b H. Kronmüller, "*Theory of Nucleation Fields in Inhomogeneous Ferromagnets*", phys. stat. sol. (b) **144** (1987) 385
- Kronmüller 1988 H. Kronmüller, K.D. Durst, S. Hock und G. Martinek, "*Micromagnetic analysis of the magnetic hardening mechanisms in Re-Fe-B magnets*", J. Phys. (Paris) **49** (1988) C8-623
- Kronmüller 1991 H. Kronmüller, "*Micromagnetic background of hard magnetic materials*", in [Long 1991]
- Kruusing 1999 A. Kruusing, "*Nd-Fe-B films and microstructures*", Int. Mat. Rev. **44** (1999) 121
- Landgraf 1990 F.J.G. Landgraf, G.S. Schneider, V. Villas-Boas und F.P. Missell, "*Solidification and Solid State Transformations in Fe-Nd: a Revised Phase Diagram*", J. Less-Common Met. **163** (1990) 209

- Lemke 1995 H. Lemke, S. Müller, T. Göddenhenrich und C. Heiden, "*Influence of preparation condition on the properties of sputtered Nd-Fe-B films*", phys. stat. sol. (a) **150** (1995) 723
- Long 1991 G.J. Long und F. Grandjean (Editoren), "*Supermagnets, Hard Magnetic Materials*", Kluwer Academic Publishers (1991)
- Manaf 1993 A. Manaf, P.Z. Zhang, I. Ahmad, H.A. Davies und R.A. Buckley, "*Magnetic properties and microstructural characterisation of isotropic nanocrystalline Fe-Nd-B based alloys*", IEEE Trans. Magn. **29** (1993) 2866
- Marcus 1968 R.B. Marcus und S. Quigley, "*Formation of f.c.c., b.c.c. and β -tantalum films by evaporation*", Thin Solid Films **2** (1968) 467
- Martinek 1990 G. Martinek und H. Kronmüller, "*Influence of grain orientation on the coercive field in Nd-Fe-B permanent magnets*", J. Magn. Magn. Mater. **86** (1990) 177
- Mason 1954 W.P. Mason, "*Derivation of Magnetostriction and Anisotropic Energies for Hexagonal, Tetragonal, and Orthorhombic Crystals*", Phys. Rev. **96** (1954) 302
- McKenzie 1999 D.R. McKenzie und M.M.M. Bilek, "*Electron diffraction from polycrystalline materials showing stress induced preferred orientation*", J. Appl. Phys. **86** (1999) 230
- Melcher 2003 S. Melcher, "*Einfluß der Präparation auf die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften hartmagnetischer Nd-Fe-B-Schichten*", Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2003)
- Melsheimer 2001 A. Melsheimer und H. Kronmüller, "*Magnetization process in isotropic and textured Nd₂Fe₁₄B-films*", Physica B **299** (2001) 251
- Movchan 1969 B.A. Movchan und A.V. Demichishin, "*Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide and zirconium oxides*", Phys. Met. Metalogr. (Translation) **28** (1969) 83
- Nakano 2001 M. Nakano, S. Tutumi, H. Fukunaga und J.M. Song, "*Preparation of Nd-Fe-B thin film magnets with high coercivity using laser ablation technique*", IEEE Trans. Magn. **37** (2001) 2573
- Nordström 1991 L. Nordström, B. Johansson und M.S.S. Brooks, "*Calculated magnetic moments of Nd₂Fe₁₄B*", J. Appl. Phys. **69** (1991) 5708
- Obbade 1996 S. Obbade, P. Wolfers, D. Fruchart, R. Argoud, J. Müller und E. Palacios, "*Precise crystal structure determinations. Part II: an X-ray four circle study of Nd₂Fe₁₄B at 20 and 290 K*", J. Alloys Comp. **242** (1996) 80
- O'Neal 1972 J.E. O'Neal, "*Hetero-Epitaxial Tantalum Films on Sapphire*", Thin Films **2** (1972) 119

- Osborn 1945 J.A. Osborn, *"Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid"*, Phys. Rev. **67** (1945) 351
- Oswald 1997 S. Oswald und S. Baunack, *"Application of XPS and factor analysis for non-conducting materials"*, Surf. Interface Anal. **25** (1997) 942
- Parhofer 1996 S. Parhofer, G. Gieres, J. Wecker und L. Schultz, *"Growth characteristics and magnetic properties of sputtered Nd-Fe-B thin films"*, J. Magn. Magn. Mater. **163** (1996) 32
- Parhofer 1998 S. Parhofer, C. Kuhrt, J. Wecker, G. Gieres und L. Schultz, *"Magnetic properties and growth texture of high-coercive Nd-Fe-B films"*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 2735
- Panagiotopoulos 1993 I. Panagiotopoulos, G.K. Nicolaides, V. Psycharis und D. Niarchos, *"The effect of shape anisotropy on the spin reorientation in Nd₂Fe₁₄B films"*, J. Alloys Comp. **205** (1993) 45
- Piramanayagam 1999 S.N. Piramanayagam, M. Matsumoto und A. Morisako, *"Perpendicular magnetic anisotropy in NdFeB thin films"*, J. Appl. Phys. **85** (1999) 5898
- Piramanayagam 2000 S.N. Piramanayagam, M. Matsumoto und A. Morisako, *"Thickness dependence of magnetic properties of NdFeB thin films with perpendicular magnetic anisotropy"*, J. Magn. Magn. Mater. **212** (2000) L12
- Reiss 1968 H. Reiss, *"Rotation and Translation of Islands in the Growth of Heteroepitaxial Films"*, J. Appl. Phys. **39** (1968) 5045
- Rieger 1995 G. Rieger, M. Seeger, L. Sun und H. Kronmüller, *"Micromagnetic analysis applied to melt-spun NdFeB magnets with small additions of Ga and Mo"*, J. Magn. Magn. Mater. **151** (1995) 193
- Rodewald 1988 W. Rodewald und W. Fernengel, *"Properties of sintered Nd-Fe-TM-B magnets"*, IEEE Trans. Magn. **24** (1988) 1638
- Rodewald 2002 W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, K. Üstüner und S. Steinmetz, *"Extraordinary strong Nd-Fe-B magnets by a controlled microstructure"*, Proc. 17th Int. Workshop on "Rare Earth Magnets and their Applications" (Ed. G.C. Hadjipanayis und M.J. Bonder), Rinton Press, Princeton (2002) 25
- Sagawa 1984 M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto und Y. Matsuura, *"New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe"*, J. Appl. Phys. **55** (1984) 2083
- Sagawa 1985 M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto und S. Hirosawa, *"Magnetic properties of rare-earth-iron-boron permanent magnet materials"*, J. Appl. Phys. **57** (1985) 4094
- Santos 1999 I.A. Santos und S. Gama, *"Evidence for the stable existence of the Fe₂Nd phase in the Fe-Nd system"*, J. Appl. Phys. **86** (1999) 2334

- Schmidts 1990 H.F. Schmidts und H. Kronmüller, *"Size dependence of the nucleation field of rectangular ferromagnetic parallelepipeds"*, J. Mag. Magn. Mater. **94** (1990) 220
- Schneider 1986 G. Schneider, E.Th. Henig, G. Petzow und H.H. Stadelmaier, *"Phase Relations in the System Fe-Nd-B"*, Z. Metallkunde **77** (1986) 755
- Schultz 1987 L. Schultz, J. Wecker und E. Hellstern, *"Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid-state reaction"*, J. Appl. Phys. **61** (1987) 3583
- Sellmyer 1988 D.J. Sellmyer, M.A. Engelhardt, S.S. Jaswal und A.J. Arko, *"Electronic Structure and Magnetism of Nd₂Fe₁₄B and Related Compounds"*, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2077
- Serrona 2003 L.K.E.B. Serrona, A. Sugimura, N. Adachi, T. Okuda, H. Ohsato, I. Sakamoto, A. Nakanishi, M. Motokawa, D.H. Ping und K. Hono, *"Structure and magnetic properties of high coercive NdFeB films with a perpendicular anisotropy"*, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 1751
- Shima 1998 T. Shima, A. Kamegawa, E. Aoyagi, Y. Hayasaka und H. Fuyimori, *"Magnetic properties and structure of Nd-Fe-B thin-films with Cr and Ti underlayers"*, J. Magn. Magn. Mater. **177** (1998) 911
- Singh 1990 R.K. Singh und J. Narayan, *"Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model"*, Phys. Rev. B **41** (1990) 8843
- Sinnema 1984 S. Sinnema, R.J. Radwański, J.J.M. Franse, D.B. de Mooij, K.H.J. Buschow, *"Magnetic properties of ternary rare-earth compounds of the type R₂Fe₁₄B"*, J. Magn. Magn. Mater. **44** (1984) 333
- Smith 1997 R.W. Smith, *"A kinetic Monte Carlo simulation of fibre texture formation during thin-film deposition"*, J. Appl. Phys. **81** (1997) 1196
- Störmer 1998 M. Störmer, *"Struktur, Mikrostruktur und innere Spannungen laserdeponierter metallischer Legierungen"*, Dissertation, Universität Göttingen (1998)
- Stoner 1948 E.C. Stoner und E.P. Wohlfarth, *"A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys"*, Phil. Trans. Roy. Soc. **240A** (1948) 599
- Strnat 1967 K. Strnat, G. Hofner, J. Olson, W. Ostertag und J.J. Becker, *"A family of new cobalt-base permanent magnet materials"*, J. Appl. Phys. **38** (1967) 1001
- Szymura 1991 S. Szymura, H. Bala, Yu.M. Rabinovich, V.V. Sergeev und G. Pawlowska, *"Structure, magnetic properties and corrosion behaviour of sintered Nd₁₆Fe_{76-x}Cr_xB₈ magnets"*, JMMM **94** (1991) 113

- Thompson 1993 C.V. Thompson, *"The origin of epitaxial orientations in thin films"*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **280** (1993) 307
- Thompson 1995 C.V. Thompson und R. Carel, *"Texture development in polycrystalline thin films"*, Mat. Sci. Eng. B **32** (1995) 211
- Thornton 1974 J.A. Thornton, *"Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings"*, J. Vac. Sci. Technol. **11** (1974) 666
- Tsai 1998 J.L. Tsai, T.S. Chin, E.Y. Huang und S.K. Chen, *"Magnetization reversal of Nd(Dy)-Fe-B thin films on Si(111) or Ta/Si(111)"*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 6241
- Tsai 2001 J.L. Tsai, T.S. Chin, Y.D. Yao, Z.G. Sun, B.G. Shen und H. Kronmüller, *"Microstructure of Nd-Fe-B films"*, IEEE Trans. Magn. **37** (2001) 2582
- van der Drift 1967 A. van der Drift, *"Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers"*, Phillips Res. Rep. **22** (1967) 267
- Verhoef 1988 R. Verhoef, J.J.M. Franse, A.A. Menovsky, R.J. Radwański, S.Q. Ji, F.M. Yang, H.S. Li und J.P. Gavigan, *"High-field Magnetisation Measurements on $R_2Fe_{14}B$ Single Crystals"*, J. de Phys. Colloq. **49** (1988) C8-565
- Wecker 1987 J. Wecker und L. Schultz, *"Coercivity after heat treatment of overquenched and optimally quenched Nd-Fe-B"*, J. Appl. Phys. **62** (1987) 990
- Wiesendanger 1992 R. Wiesendanger und H.J. Güntherodt (Editoren), *"Scanning Tunneling Microscopy II"*, Springer-Verlag (1992)
- Wolfers 1996 P. Wolfers, S. Obbade, D. Fruchart und R. Verhoef, *"Precise crystal and magnetic structure determinations. Part I: a neutron diffraction study of $Nd_2Fe_{14}B$ at 20 K"*, J. Alloys Comp. **242** (1996) 74
- Yamada 1986 O. Yamada, H. Tokuhara, F. Ono, M. Sagawa und Y. Matsuura, *"Magne-to-crystalline anisotropy in $Nd_2Fe_{14}B$ intermetallic compounds"*, J. Magn. Magn. Mater. **54** (1986) 585
- Yang 1998 C.J. Yang, S.W. Kim und J.S. Kang, *"Magnetic properties of NdFeB thin films synthesized via laser ablation processing"*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 6620
- Yu 1998 M. Yu, Y. Liu, C.H. Liou und D.J. Sellmyer, *"Nanostructured NdFeB films processed by rapid thermal annealing"*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 6611
- Zasadzinski 1987 J.F. Zasadzinski, C.U. Segre und E.D. Rippert, *"Magnetic properties of $Er_2Fe_{14}B$ and $Nd_2Fe_{14}B$ thin films"*, J. Appl. Phys. **61** (1987) 4278

Eigene Veröffentlichungen

Im Zusammenhang mit der dieser Dissertationsschrift zugrunde liegenden Arbeit wurden folgende Veröffentlichungen publiziert:

V. Neu, U. Hannemann, S. Fähler, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Effect of rare earth content on microstructure and magnetic properties of Sm-Co and Nd-Fe-B thin films*", J. Appl. Phys. **91** (2002) 8180

S. Fähler, U. Hannemann, V. Neu, V. Hoffmann, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Highly coercive textured Nd-Fe-B films prepared by pulsed laser deposition*", Proc. 17th Int. Workshop on "Rare Earth Magnets and their Applications" (Ed. G.C. Hadjipanayis und M.J. Bonder), Rinton Press, Princeton (2002) 449

U. Hannemann, S. Fähler, V. Neu, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Magnetic and microstructural properties of hard magnetic Nd-Fe-B films prepared on a Ta buffer by pulsed laser deposition*", IEEE Trans. Magn. **38** (2002) 2805

U. Hannemann, V. Neu, S. Fähler, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Hard magnetic Nd-Fe-B and Sm-Co films: Influence of the Cr buffer microstructure on the magnetic properties*", IEEE Trans. Magn. **38** (2002) 2949

U. Hannemann, S. Fähler, S. Oswald, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Effect of Cr and Ta buffers on hard magnetic Nd₂Fe₁₄B films*", J. Magn. Magn. Mater. **242** (2002) 1294

U. Hannemann, S. Fähler, V. Neu, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Intrinsic and extrinsic properties of epitaxial Nd₂Fe₁₄B films*", Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3710

U. Hannemann, S. Melcher, V. Neu, S. Fähler, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Microstructure and coercivity mechanism of highly textured Nd-Fe-B films*", IEEE Trans. Magn. **39** (2003) 2726

S. Fähler, U. Hannemann, S. Oswald, V. Neu, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Corrosion of highly coercive, highly textured Nd-Fe-B films*", IEEE Trans. Magn. **39** (2003) 2950

U. Hannemann, S. Melcher und S. Fähler, "*Highly textured Nd-Fe-B films grown on amorphous substrates*", J. Magn. Magn. Mater. **272-276** (2004) 859

S. Fähler, U. Hannemann, M. Weisheit, V. Neu, S. Melcher, S. Leinert, S.C. Wimbush, A. Singh, A. Kwon, B. Holzapfel und L. Schultz, "*Pulsed laser deposition of hard magnetic films*", Appl. Phys. A **79** (2004) 1529

V. Neu, S. Melcher, U. Hannemann, S. Fähler und L. Schultz, "*Growth, microstructure and magnetic properties of highly textured and highly coercive Nd-Fe-B films*", Phys. Rev. B **70** (2004) 144418

S. Fähler, V. Neu, M. Weisheit, U. Hannemann, S. Leinert, A. Singh, A. Kwon, S. Melcher, B. Holzapfel und L. Schultz, "*High performance thin film magnets*", Proc. 18th Int. Workshop on "High Performance Magnets and their Applications" (Ed. N.M. Dempsey und P. de Rango), Annecy, France (2004) 566

A.R. Kwon, U. Hannemann, V. Neu, S. Fähler und L. Schultz, "*Microstructure and magnetic properties of highly textured Nd-Fe-B films grown on Ta(100)*", J. Magn. Magn. Mater., eingereicht

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung angefertigt. Sie war nur durch die Unterstützung und Hilfe, die ich von vielen Seiten erfahren habe, möglich. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die mich während der Arbeit durch fachliche Diskussionen, praktische Hilfe oder durch Schaffen einer anregenden Atmosphäre unterstützt haben, bedanken.

Mein erster Dank gilt Prof. Ludwig Schultz für die stete Förderung, Interesse und zahlreichen Ratschläge, die ich in der Zeit in seinem Institut von ihm erhalten habe.

Herrn Prof. M. Loewenhaupt und Herrn Prof. H. Kronmüller danke ich für ihr Interesse und ihre Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Dr. Bernhard Holzapfel, Dr. Sebastian Fähler und Dr. Volker Neu möchte ich nicht nur für ihre Bereitschaft zu den langen Diskussionen über zahlreiche Details der Arbeit, den Motivationen zu neuen Experimenten und den Gedankenanstößen danken. Auch wenn so manche Diskussion kontrovers geführt wurde, so führte sie doch zu neuen Einsichten und Ideen. Darüber hinaus möchte ich mich für die freundschaftliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe bedanken, die ein sehr angenehmes Arbeiten ermöglicht hat.

Den ehemaligen Doktoranden im SFB 463 Dr. Kerstin Häse und Dr. Stuart Wimbush danke ich für ihr Interesse an meiner Arbeit und ihre Fragen und Vorschläge, die viele Dinge in einem neuen Zusammenhang haben erscheinen lassen. Ihnen und den weiteren Mitstreitern in meiner Arbeitsgruppe, Dr. Alexander Attenberger, Dr. Bernd de Boer, Dr. Laura Fernandez, Jens Hänisch, Dr. Ruben Hühne, Dr. Norman Reger und Frank Schindler, danke ich für die zahlreichen Diskussionen und Gespräche über mehr oder weniger fachnahe Themen. Über die Arbeit im IFW hinaus verbinden uns gemeinsame Interessen und Hobbys.

Meinen ehemaligen und jetzigen Weg- und Leidensgenossen an den Vakuumkammern Ah-Ram Kwon, Susann Leinert, Steffen Melcher, Aarti Singh und Dr. Martin Weisheit danke ich für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Diese Arbeit war nur möglich durch die Hilfe von vielen Personen aus dem IFW. Zuerst möchte ich Ulrike Fiedler und Ulrike Besold danken, die mit ihrer Erfahrung und Einsatzbereitschaft dazu beigetragen haben, viele kleine und große Probleme zu lösen. Mein Dank gilt den Mitarbeitern in der Werkstatt, insbesondere Herrn Säuberlich, die viele Aufträge zügig und in tadelloser Qualität ausgeführt haben. Danken möchte ich Dr. Dieter Eckert, Dr. Oliver Gutfleisch, Dr. Michael Hecker, Peter Kersch, Kirill Khlopkov, Dr. K.-H. Müller und Dr. Konstantin Nenkov für ihre Hilfe und Beratung in fachlichen und praktischen Fragen.

Meiner Familie gebührt besonderer Dank für ihr Interesse an meiner Arbeit und ihre langjährige Unterstützung, deren ich mir immer sicher sein konnte.

Die Arbeit wäre so, wie sie jetzt vorliegt, nicht zustande gekommen ohne die moralische und fachliche Unterstützung, die ich während und außerhalb der Arbeitszeit von einer besonderen Person erhalten habe. Ich weiß, wem ich dies zu verdanken habe, und ich weiß, dass diese Person es ebenfalls weiß.